THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

Messaoud BOURAHLA

PREMIÈRE THÈSE :

OBTENTION D'UN COBALT ULTRA PUR A PARTIR D'UN MÉTAL INDUSTRIEL. CONTRÔLES DE LA PURETÉ.

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par l'Université.

Soutenue le 14 Décembre 1973 devant la commission d'Examen

M. J. TALBOT	PRÉSIDENT
M. A. MICHEL	Examinateurs
M. Ph. ALBERT	Examinateurs
M. B. DUBOIS	Examinateurs

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

Messaoud BOURAHLA

PREMIÈRE THÈSE :

OBTENTION D'UN COBALT ULTRA PUR A PARTIR D'UN MÉTAL INDUSTRIEL. CONTRÔLES DE LA PURETÉ.

DEUXIÈME THÈSE :
Propositions données par l'Université.

Soutenue le 14 Décembre 1973 devant la commission d'Examen

M. J. TALBOT	PRÉSIDENT
M. A. MICHEL	Examinateurs
M. Ph. ALBERT	Examinateurs
M. B. DUBOIS	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au

Laboratoire de Métallurgie et Matériaux de l'E.N.S.C.P.

(Directeur J. BÉNARD).

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. TALBOT, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.P. de m'avoir accepté dans son laboratoire et de m'avoir permis d'acquérir d'appréciables connaissances dans le domaine de la métallurgie. Je lui adresse mes très vifs remerciements.

Je remercie Monsieur le Professeur A. MICHEL, Directeur du C.E.C.M. de Vitry et Monsieur Ph. ALBERT, Directeur du Laboratoire Pierre Süe d'avoir accepté de faire partie du jury.

Que Monsieur B. DUBOIS trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et la bienveillance avec laquelle il s'est interessé à diriger les recherches présentées dans cet ouvrage.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, Monsieur DIMITROV (mesure de résistivité à l'hydrogène liquide), Messieurs DEBRUN et BARRANDON (analyse par radioactivation) et Monsieur LUCASSON (mesure de résistivité à l'hélium liquide).

Enfin, je tiens à remercier les membres du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

Pages.

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I.

Purification d'une solution de chlorure de cobalt par extraction liquide-liquide 3

A - Généralités sur l'extraction liquide-liquide 3

1 - Définition et principe 3

2 - Principaux facteurs d'efficacité 3

3 - Coefficients de partage 4

4 - Nature des solvants utilisés 5

B - Extraction des éléments métalliques d'une solution de chlorure de cobalt. 6

1 - Métal de départ et mise en solution 6

2 - Choix d'un solvant 7

3 - Conditions opératoires 9

4 - Contrôles de la purification 10

5 - Résultats expérimentaux 13

CHAPITRE II

Utilisation des résines echangeuses d'ions pour la séparation de certaines impuretés metalliques d'une solution de chlorure de cobalt. 19

A - Généralités sur la chromotographie d'échange d'ions 19

1 - Constitution chimique et propriétés des résines 19

2 - Techniques chromatographiques 20

3 - Mécanisme et processus de déplacement des ions. 21

B - Traitement d'une solution de chlorure de cobalt. 27

1 - Mode opératoire. 27

2 - Résultats. 30

Annexe du chapitre II. 41

CHAPITRE III.

Dépot électrolytique du cobalt pur. 42

A - Obtention du métal a partir de ses sels.

1 - Réduction chimique des sels 42

2 - Electrolyse des sels ou réduction électrochimique 42

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0001

B - Dépôt de cobalt électrolytique et contrôles de la pureté. 45
1 - Electrolyse du chlorure de cobalt 45
2 - Appareillage et conditions opératoires 45
3 - Dosage des impuretés résiduelles dans le cobalt 46
4 - Intérêt des mesures de résistivité électrique à basse température pour le contrôle de la pureté des métaux 48
4-1 - Contrôle de la pureté du cobalt par mesure de résistivité électrique à basse température 49
1) Influence du ferromagnétisme 50
2) Influence de la nature des impuretés sur la résistivité électrique et sur les propriétés magnétiques. 51
3) Effet de la structure du cobalt sur la résistivité à basse température ; influence de la tranformation allotropique 53
4) Traitement thermique 53

C - Résultats expérimentaux et discussion. 55
1 - Electrolyse à potentiel imposé 56
2 - Electrolyse à densité de courant contrôlée 57
3 - Purification par recuit et contrôles de la pureté 60

CHAPITRE IV.

Purification ultime du cobalt. 66

A - Recuit du cobalt. 67
1 - Transformation allotropique du cobalt 67
2 - Solubilité de quelques éléments étrangers 68
3 - Conditions de recuit et mesures de résistivité 72

B - Traitement du cobalt par fusion de zone. 80
1 - Principe et définition 80
2 - Appareillage et conditions opératoires 82
3 - Résultats 83

CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

- INTRODUCTION -

L'utilisation des composés du cobalt comme colorants des céramiques et des verres remonte déjà loin dans le temps (2500 ans avant J.C.), mais le métal ne fut isolé qu'en 1780 par BERGMAN qui a également débuté l'étude de ses propriétés.

Le cobalt, moins répandu que le fer et le nickel, est actuellement l'élément de base ou d'addition de nombreux alliages ayant des caractéristiques physiques intéressantes : dureté élevée à haute température, résistance à l'usure et à la corrosion, aimantation permanente et haute limite élastique ; cet élément est aussi une source radioactive relativement bon marché ; les rayons γ trouvent leurs applications dans divers domaines : médical (lutte contre le cancer et radiographie) industriel (stérilisation des aliments, polymérisation). Le cobalt est un élément de la molécule des vitamines B_{12}, il est aussi utile à la vie des plantes qu'à celle de l'homme. Cependant peu d'études ont été consacrées à l'élaboration et aux propriétés d'un cobalt de très haute pureté.

Sollicités par la recherche fondamentale et l'application de leurs nouvelles propriétés, les métaux ultra purs connaissent un essor grandissant depuis une vingtaine d'années. Aux techniques comme la double électrolyse de l'aluminium, la sublimation sous vide du magnésium, la fusion sous vide des aciers, ont succédé des méthodes de purification ultime comme la fusion de zone (115) ; celle-ci a été appliquée à l'aluminium (116), au fer (117), au chrome (59), au magnésium (118), au nickel (20) et au cobalt (19) etc... .

Cependant la séparation d'élements des propriétés très voisines (Fe-Ni-Co, Zr-Hf etc...) nécessite des traitements en phase liquide comme la chromatographie d'échanges d'ions (120) (121) ou l'extraction liquide liquide. On est alors amené pour obtenir un métal pur à faire une purification en cascade car chaque étape apporte des éliminations spécifiques qui sont toujours plus ou moins limitées. Les techniques de purification ultime nécessitent des contrôles analytiques d'une très grande sensibilité.

Nous avons envisagé de purifier le cobalt industriel produit par la société Ugine Kuhlmann et contenant du fer et du nickel; il était indispensable de mettre en oeuvre une purification en cascade, c'est-à-dire, traitement des sels de cobalt obtenus par dissolution du métal, électrolyse puis fusion. A chaque étape il devait être nécessaire de contrôler la purification et des méthodes d'analyses comme l'absorption atomique et la radioactivation s'avèraient indispensables. Mais les analyses sont souvent longues et coûteuses, aussi nous avons envisagé de savoir si la résistivité électrique à basse température pouvait être un critère de la pureté globale du cobalt. Bien entendu il fallait tenir compte à la fois des propriétés magnétiques du métal et de sa transformation allotropique. Finalement nous avons opté pour le schéma de travail suivant :

I. Purification d'une solution de chlorure de cobalt par extraction liquide-liquide.

II. Utilisation des résines échangeuses d'ions pour la séparation de certaines impuretés d'une solution de chlorure de cobalt.

III. Dépôt électrolytique du cobalt pur.

IV. Purification ultime du cobalt.

- CHAPITRE I -

PURIFICATION D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE COBALT PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.

A. Généralités sur l'extraction liquide-liquide.

1. Définition et principe.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation d'un ou de plusieurs constituants d'une phase liquide φ_1 par une autre phase liquide φ_2 non miscible à φ_1.

Le principe de séparation repose sur la différence de solubilité de ces constituants dans les deux phases mises en contact et soumises à une agitation énergique et suffisante. La séparation de ces deux phases φ_1 et φ_2 se réalise après un temps de décantation plus ou moins long. De la cinétique du transfert de matière d'une phase à l'autre dépend, la manière de conduire l'extraction.

2. Principaux facteurs d'efficacité.

2.1. Type d'extraction.

a) extraction à contacts multiples.

Les phases sont mélangées dans une ampoule à décanter soumise à une agitation manuelle ou mécanique. Leur séparation est répétée plusieurs fois pour la même charge φ_1 avec de nouvelles quantités de solvant φ_2.

b) Extraction à contre courant continu.

Les deux phases mises en contact s'écoulent en sens inverse dans une colonne d'une manière continue. De ce fait, leur équilibre n'est réalisé à aucun niveau de la colonne.

c) Extraction à contact continu.

Les deux phases circulent séparemment en sens inverse, mais sont mises en contact et séparées au niveau de chaque étage d'une colonne (colonne à plateaux).

2.2. Caractérisation de la charge φ_1.

Toute charge destinée à une extraction liquide-liquide est caractérisée par la nature et la concentration de ses constituants ainsi que par son pH.

2.3. Propriétés de la phase φ_2 (solvant).

La constitution et la réactivité chimique doivent être connues. On caractérise le solvant par son degré de miscibilité avec la charge, sa sélectivité, son moment dipolaire etc... .

3. Coefficients de partage.

A une charge φ_1 et un solvant φ_2 donnés correspond un coefficient de partage D.

3.1. Définition.

Soit A_1 la concentration du constituant A dans la phase φ_1 et A_2 sa concentration dans la phase φ_2. Le coefficient de partage est défini par le rapport :

$$D = \frac{A_2}{A_1}$$, les deux phases φ_1 et φ_2 étant en équilibre.

Plus le coefficient D est grand, plus le solvant est efficace.

3.2. Conduite d'une extraction.

Il est nécessaire d'étudier la variation du rapport du nombre de moles extraites sur le nombre total de moles se trouvant dans la phase aqueuse en fonction du nombre d'extractions, du coefficient de partage et des volumes des phases.

Soit V_1 le volume de la phase φ_1 contenant n moles de A et V_2 le volume de solvant φ_2 utilisé à chaque extraction. Soit n_1 le nombre de moles de A restant dans la phase φ_1 après la première extraction. $(n - n_1)$ moles sont donc passées dans la phase φ_2, on peut alors écrire :

$$D = \frac{A_2}{A_1} = \frac{\frac{(n-n_1)}{V_2}}{\frac{n_1}{V_1}} = \frac{(n-n_1).V_1}{V_2.n_1}$$

Cette équation se met aisément sous la forme : $\frac{n_1}{n} = \frac{V_1}{D.V_2+V_1}$

Après la deuxième extraction il reste n_2 moles de A dans la phase φ_1, le même calcul conduit à :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{V_1}{D.V_2+V_1} \quad \text{comme } n_1 = n.\frac{V_1}{D.V_2+V_1}$$

on a : $$\frac{n_2}{n} = \left(\frac{V_1}{D.V_2+V_1}\right)^2$$

Pour i extractions, on obtiendra :

$$\frac{n_i}{n} = \left(\frac{V_1}{D.V_2+V_1}\right)^i$$

En construisant les courbes $\frac{n_i}{n} = Z\ (V_2)$ pour les différentes valeurs de i, (fig.1), on démontre qu'il est plus efficace, pour un même volume de solvant et un même volume de charge, de procéder à plusieurs extractions à l'aide de petits volumes de solvaht, que d'en pratiquer une seule : à un volume $V_2 = \frac{V}{D}$ de solvant correspond, sur la figure1, la valeur Z = 0,5 pour une extraction, alors qu'avec ce même volume utilisé pour 4 extractions on obtient la valeur Z = 0,4 ; dans ce cas il reste moins de moles de A dans φ_1.

4. Nature des solvants utilisés.

Les travaux effectués depuis ces trente dernières années offrent un grand nombre de solvants utilisés ou susceptibles de l'être dans la séparation des métaux. Ces solvants sont pour la

plupart des corps organiques simples ou complexes. On peut les énumérer dans l'ordre suivant sans s'attarder sur toutes les références qui s'y attachent :

- Les solvants azotés comme le nitrométhane (N.M) et principalement les amines tertiaires et quaternaires (1)(2)(3)(4)(5).

- Les composés organo-phosphorés notamment le tributyl-phosphate (T.B.P) (6)(7)(8)(9).

- Les acides carboxyliques (10)(11) ou leurs dérivés comme l'acétate de butyle (A.C.B) ; la méthylisobutylcétone (M.I.B.C) (12)(13).

- Le LIX mélange de doux oxymes α et β alcool (14)(15).

- Le système formiate-pyridine-eau appliqué à la séparation Fe^{+++} - Co^{++} (16).

- Les sulfoxydes (SO)(17) et particulièrement ceux étudiés au laboratoire de Génie Chimique de l'E.N.S.C.P. (18).

Un mélange de solvants peut parfois rendre une extraction plus efficace (effet synergique). L'addition à la charge de corps complexant les éléments à extraire est utilisée dans beaucoup de cas et notamment en Chimie Analytique.

B. Extraction des éléments métalliques d'une solution de chlorure de cobalt.

L'étude que nous avons entreprise concerne le traitement par extraction liquide-liquide de solutions mères de cobalt. Les éléments que l'on peut espérer séparer lors d'une extraction liquide-liquide sont essentiellement des éléments métalliques. Dans le cadre de cette étude les principaux éléments associés au cobalt sont le fer et le nickel : c'est en particulier le fer dont nous avons envisagé l'extraction.

1. Métal de départ et mise en solution.

a) Le cobalt de départ est un cobalt électrolytique Ugine-Kuhlmann (U.K) ; le fournisseur donne les valeurs des

teneurs maximales des principales impuretés. Ces valeurs sont reportées sur le tableau 1. L'analyse de la solution de chlorure de cobalt par absorption atomique, méthode que nous détaillerons plus loin, conduit à des valeurs très différentes que nous avons rassemblées dans le tableau 2.

Nous nous référerons à ces dernières valeurs pour suivre les séparations, car nous avons considéré que les valeurs données par le fournisseur étaient des valeurs moyennes portant sur un nombre important d'échantillons de métal. Les teneurs que nous mentionnerons plus loin concernent d'autres échantillons de cobalt dissous et restent voisines de celles du tableau 2.

b) Dissolution anodique du cobalt U.K.

Des échantillons de 30 à 40g et longs de 7 à 8cm sont décapés à l'acide chlorhydrique concentré à chaud après avoir été percés à l'une de leurs extrémités. La dissolution anodique est effectuée dans un bécher de 1 litre en Pyrex, muni d'un couvercle en téflon (matière inattaquable par l'acide) et contenant 800 à 900 ml d'une solution 5 à 6N d'acide chlorhydrique pur. L'anode est l'échantillon de cobalt, maintenu dans la bain d'acide à l'aide d'un fil de platine pur. La cathode est une plaquette de platine (fig.2). Les parties anodique et cathodique sont séparées par un petit disque de quartz fritté qui empêche une forte diffusion de cobalt vers la cathode. Cette diffusion favoriserait un dépôt de métal sur la cathode, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement de dissolution, particulièrement lorsque la concentration de cobalt atteint ou dépasse 40g/litre. Le courant de dissolution est de 2,5 à 3 ampères. La saturation de la solution est atteinte au voisinage de 160g/litre et l'acidité finale est de 1,5 à 2N en HCl.

2. Choix d'un solvant.

Les considérations majeures qui déterminent le choix du solvant sont les critères d'efficacité (coefficient de partage, cinétique de transfert de matière, sélectivité etc...) et le prix.

Teneurs maximales en 10^{-6} en poids métal U.K			
Ni	1500	Cl	65
Fe	750	O	40
Cu	50	C	20
Zn	150	H	20
Pb	10	N	20
		S	15

Tableau 1

Teneurs maximales en 10^{-6} en poids pour 140g de métal dissous.			
Fe	160	Cu	10
		Zn	10
Ni	345	Pb	12

Tableau 2

Notre but est l'extraction du fer aussi poussée que possible en écartant l'emploi de solvants susceptibles de laisser dans la solution de chlorure de cobalt des éléments indésirables tels que le soufre ou le phosphore ; ces éléments sont à éviter du fait de leur réactivité chimique et de la difficulté qu'ils risquent de poser pour leur élimination ultérieure. Nous savons que les éléments fer et nickel sont très voisins du cobalt, et que la purification de l'un des deux par le procédé de fusion de zone est inefficace (19)(20). Les coefficients de partage de ces éléments

$$K = \frac{c\ \text{solide}}{c\ \text{liquide}}$$ étant voisin de l'unité.

Le cobalt qui sera soumis à la fusion de zone envisagée comme purification ultime avant les recuits, derniers traitements, doit donc être débarrassé préalablement de ces deux éléments.

3. Conditions opératoires.

Nous avons appliqué l'extraction du type à contacts multiples et nous avons utilisé des ampoules à décanter de 500ml. L'agitation manuelle des ampoules à décanter s'est avérée insuffisante comme nous le verrons plus loin. Par la suite nous avons effectué le brassage des phases à l'aide d'un appareil électrique sur lequel sont fixés les ampoules à décanter qui ont été soumises à une agitation vigoureuse durant 10 minutes.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus conduisent à appliquer le mode opératoire définitif suivant :

- La durée de l'agitation mécanique est de 10 minutes.

- Le volume de la solution de chlorure est de 50 ml.

- La charge portée à une température de 40ºC, pour éviter que le sel de cobalt ne cristallise pendant l'extraction, a une concentration en cobalt de 200 à 215g litre et une acidité de 0,8 à 1N en HCl.

- Le solvant choisi est la M.I.B.C. dont le volume utilisé pour chaque extraction est le quart du volume de sel de cobalt.

- Nous effectuons deux extractions avec la M.I.B.C. et une troisième extraction avec l'A.C.B. destinée à éliminer la M.I.B.C. dissoute dans la charge (la raison sera donnée plus loin).

4. Contrôles de la purification.

4.1. Dosage du Fe par spectrométrie d'absorption en phase organique.

Nous avons mis au point une méthode d'analyse qui nous permet de doser le fer et le cobalt dans la M.I.B.C. ayant servi à l'extraction. Il nous est donc possible de contrôler l'efficacité de l'extraction en fonction des paramètres choisis, notamment l'acidité de la charge, son volume et sa concentration en cobalt.

a) Principe de la méthode.

Le principe s'appuie sur les propriétés d'absorption des complexes thiocyanés du fer (rouge) et du cobalt (bleu). Les longueurs d'onde de l'absorption maximale étant respectivement 5100 Å et 6200 Å. L'écart suffisant entre ces deux longueurs d'onde rend le dosage du fer très simple, car l'absorption du cobalt à 5100 Å est extrêmement faible dans la gamme des concentrations intéressant le dosage du Fer (0,05 - 2,5 μg/ml).

b) Appareillage et mode opératoire.

Le spectrophotomètre est un appareil classique Jean et Constant. Les cuves sont en pyrex et ont une longueur de 1cm.

b.1 - Courbes d'étalonnage.

Dans une ampoule à décanter de 100ml on verse 1,5ml d'acide chlorhydrique concentré pur, 10ml de la solution étalon de fer sous sa forme oxydée Fe^{+++}, 8ml d'une solution de thiocyanate de potassium à 50%. L'oxydation éventuelle du fer de la solution étalon est obtenue soit par quelques gouttes d'eau oxygénée (on prendra soin dans ce cas d'en chasser l'excès à chaud), soit par quelques cristaux de persulfate d'ammonium. Les valeurs d'absorption pour les différentes concentrations de fer et pour les deux

longueurs d'onde sont portées sur la figure 3. Les valeurs d'absorption du cobalt sont obtenues dans les mêmes conditions, le cobalt n'ayant pas à subir d'oxydation.

b.2 - Dosage du Fer

Dans une ampoule à décanter renfermant I, 5 ml d'HCI concentré et 8 ml d'une solution de thiocyanate de potassium à 50%, on introduit un volume de M.I.B.C. donné, variable avec la concentration en fer et provenant d'une extraction du fer de la solution de chlorure de cobalt. Si du fer reste encore dans la phase aqueuse on procèdera à son extraction par un nouveau volume de M.I.B.C. pur qu'on rajoutera au précédent. La solution organique est alors prête à l'analyse; une dilution en phase organique est toujours envisagée dans le cas des fortes concentrations.

b.3 - Précision et sensibilité

Cette méthode est très sensible pour le dosage du fer. La sensibilité atteint 5.10^{-2} µg/ml et est encore meilleure avec des cuves plus longues. Le dosage des concentrations de 0,5 à 2,5 ug/ml est précise à 4% près. Elle peut être appliquée au dosage du fer et du cobalt dans le nickel.

b.4 - Discussion

Le méthode a l'inconvénient d'être longue et nécessite l'emploi de réactifs. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré utiliser, dès que celà a été possible, un appareil d'absorption atomique.

4.2 Dosage par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique a connu, depuis les travaux de Walsh (2I), un développement remarquable et peut rivaliser avec les autres méthodes de dosage. Tout corps soluble peut être soumis à l'analyse à condition de pouvoir être amené à l'état atomique et les traces d'éléments qu'il contient sont détectables par cette méthode. En fait cette technique n'est pas utilisée que pour le dosage des traces. Ainsi nous avons dosé de fortes concentrations de cobalt exprimées en g/l comme nous le verrons plus loin.

a) Principe.

Le principe repose sur les propriétés d'absorption de la lumière par les éléments à l'état atomique. Cette absorption est fonction de la longueur d'onde et varie delon l'élément considéré. Ce qui signifie qu'il y a deux variables analytiques, l'une qualitative, représentée par la longueur d'onde caractéristique à laquelle l'absorption se manifeste, l'autre quantitative représentée par les valeurs d'absorption dans des conditions expérimentales déterminées. La première variable est spécifique de chaque élément ; l'apparition de l'absorption se manifeste aux mêmes longueurs d'onde que le phénomène d'émission : la longueur d'onde choisie pour le dosage est celle correspondant à la raie de résonance de chaque élément. Quant il y a plusieurs raies de résonance pour un seul élément, on choisit soit la raie donnant la meilleure sensibilité, soit la raie qui éviterait une interférence éventuelle entre éléments, tout dépend de la concentration et de la nature des constituants de la solution.

b) Appareillage, sensibilité et précision.

L'appareil que nous avons utilisé est un Varian Techtron Model AA-5 mis à notre disposition par le département de Génie Chimique du Professeur Talbot. Nous représentons sur la figure 4 le principe d'un appareil. Notons que la source de lumière est une lampe à cathode creuse dont le filament est de même nature que celle de l'élément à doser.

La sensibilité dépend de chaque élément, des modifications possibles que l'on aura apportées à l'appareil, et du manipulateur. Ainsi l'amélioration de la détection du plomb a nécessité une modification supplémentaire de l'apperil (22)(23). Les dosages du fer et du nickel se font avec une bonne sensibilité.

La précision sur les dosages effectués est de 5 à 8% si les précautions habituelles sont prises.

b) Courbes d'étalonnage.

Les solutions étalons en milieu faiblement acide, 0,5N en HCl, ont été préparées pour les éléments Fe, Ni, Cu, Zn, et Pb.

Nous avons représenté les courbes donnant les unités d'absorption (U.A) en fonction de la concentration sur les figures 5 et 6. La sensibilité décroît dans le sens Zn, Cu, Fe, Ni et Pb (quelques auteurs (24) placent le Ni avant le fer).

La meilleure précision est accessible pour les concentrations pour lesquelles (U.A.) = f (Ci) est une droite, aussi, dans la plupart des cas, nous dosons les impuretés majeures du cobalt entre les valeurs suivantes :

Fe	0,5	à	5	µg/ml	Zn	0,15	à	1	µg/ml
Ni	0,5	à	4	µg/ml	Pb	3	à	8	µg/ml
Cu	0,5	à	4	µg/ml					

d) Dosage des impuretés dans la solution de chlorure de cobalt.

La solution de chlorure de cobalt a été obtenue par dissolution anodique du métal. Dans le cas des fortes acidités la solution a été soumise à un chauffage sous vide partiel pour éliminer l'excès d'acide. La solution prête à l'analyse a une acidité faible, 0,5N en HCl environ et une concentration en cobalt de 30 à 40 g/litre. Nous avons vérifié qu'il n'y a aucune interférence entre les éléments dosés dans ces conditions.

Une solution de xg/l de cobalt contenant y µg/ml d'une impureté correspond à une teneur exprimée en p.p.m. (10^{-6} en poids).

$$Z\ (p.p.m) = \frac{y.10^{3} \times 10^{-6}}{x} = \frac{10^{-3}y}{x} = Z.10^{-6} \text{ en poids}$$

5. Résultats expérimentaux.

5.1. Solubilité des solvants.

Nous avons étudié la solubilité de quelques solvants en fonction de l'acidité dans une solution de chlorure de cobalt, en mesurant le volume de solvant avant et après extraction. Le tableau 3 contient les valeurs de ces solubilités.

Acidité HCl.N		6	1,25	0,8
Co g/l		54	160	200
Solubilités des solvants en ml	M.I.B.C.	2,5	0,5	0,5
	A.C.B.	0,5	0	0
	N.M.	3	1	0,5

Tableau 3

Ces résultats nous montrent que la solubilité augmente avec l'acidité et qu'elle varie en fonction de la nature du solvant. Cette solubilité est très faible pour l'A.C.B.. Une bonne extraction exige une élimination aussi totale que possible du solvant plus ou moins chargé d'ions de la phase aqueuse. Au delà de l'acidité 6N en HCl la solubilité devient très importante et la séparation des deux phases est rendu problématique, la densité de la phase organique chargée voiqine ou dépasse alors celle de la phase aqueuse.

5.2. Premiers essais sur l'extraction avec agitation manuelle.

L'extraction s'effectue dans une ampoule à décanter de 500ml agitée manuellement pendant 10 minutes. Les résultats obtenus pour différents volumes de solvants et différents volumes de $CoCl_2$ sont rassemblés dans le tableau 4. La solution de $CoCl_2$ dont la teneur initiale en fer est 205 p.p.m. est soumise à l'analyse après extraction.

Co g/l	35,8		40,9		52	
Volume de $CoCl_2$ en ml	80		70		55	
Acidité HCl en normalité	3,7		4,2		5,4	
Volume de M.I.B.C. en ml	40	20	35	17,5	26	13
Nombre d'extractions	1	2	1	2	1	2
[Fe] en 10^{-6} poids restant dans la solution après extraction	97,5	77	75	58	25	19,5

Tableau 4

La première constatation que l'on tire de ces valeurs est que pour chaque volume de $CoCl_2$ le résultat est meilleur dans le cas de deux extractions avec un volume V de solvant que dans le cas d'une extraction avec un volume 2V de solvant ; ce qui est en accord avec la régle énoncée plus haut (paragraphe 3.2). La seconde constatation est que l'augmentation simultanée du volume de $CoCl_2$ et de celui du solvant réduit l'efficacité de l'extraction. Nous expliquons ce résultat par une insuffisance de brassage (surface de contact réduite) des deux phases, combinée à l'effet conjugé de la diminution de la concentration de cobalt et de l'acidité. D'autre part, la variation inverse de ces paramètres (acidité et concentration de cobalt) explique l'augmentation de l'extraction obtenue pour une solution de $CoCl_2$ à 52g/l et dont l'acidité est 5,4N en HCl. Nous allons maintenant étudier l'efficacité de différents solvants en fonction de la concentration de cobalt et de l'acidité.

5.3. Efficacité de quelques solvants sur l'extraction du fer des solutions de $CoCl_2$ (160g/l et 50g/l). à la température ambiante.

Nous travaillons dans les conditions opératoires précédemment définies.

Les résultats de l'extraction auxquels ont abouti les essais effectués avec les différents solvants figurent sur le tableau 5. La solution de $CoCl_2$ contenant 160 p.p.m. de fer au départ contient $(Fe)_{Co}$ après extraction.

Solvants	M.I.B.C.		A.C.B.		S. O		N. M	
Co g/l	50	160	50	160	50	160	50	160
Acidité HCl en normalité.	6	1,25	6	1,25	6	1,25	6	1,25
$(Fe)_{Co}$ en 10^{-6} en poids après extraction dans $CoCl_2$	15	6	27	12	10	7	15	10

Tableau 5

Nous remarquons que l'A.C.B. est moins efficace que les trois autres solvants qui donnent des résultats à peu près équivalents. Le facteur le plus important est incontestablement la concentration en cobalt de la solution comme le montrent les résultats du tableau 6. Cette concentration pourrait favoriser l'extraction de Fe(III), problablement en déplaçant vers la droite l'équilibre $Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)$ qui existerait dans la solution de $CoCl_2$. Nous nous sommes donc intéressés à l'effet conjugué de la concentration en cobalt et de l'acidité sur l'efficacité de l'extraction du fer à l'aide de la M.I.B.C. et nous représenterons sur le tableau 6 les résultats auxquels nous sommes parvenus. La solution à 200g de cobalt par litre subit l'extraction à chaud (40ºC environ) et celles dont la concentration est inférieure à 200g/l, obtenues par dilution

de la première, la subissent à la température ambiante. Nous remarquons que l'extraction a la même efficacité pour les acidités 0,4 et 1,25 HCl,N pour une solution à 160g/l de cobalt ; ce qui signifie

Co g/l	200	160	80	40
Acidité HCL,N	0,9	0,4	0,2	0,1
$(Fe)_{Co}$ en 10^{-6} en poids après extraction.	4,8	6,3	33	140

Tableau 6

que l'effet de l'acidité est insuffisant dans le cas des fortes concentrations en cobalt. La courbe de la figure 7 illustre l'influence de la dilution sur le taux d'extraction défini par la relation

$$T = \frac{(a - b)}{a} \times 100$$

- a est la concentration initiale en fer
- b est la concentration finale en fer.

Il faut une concentration en cobalt supérieure à 100g/l pour obtenir une extraction convenable.

Capacité d'extraction de la M.I.B.C.

Nous avons remarqué que sur la totalité du fer extrait, 97% provient de la première extraction, cette quantité de fer est loin de correspondre à celle de la saturation du volume de solvant utilisé. Ce résultat n'est pas en faveur de l'hypothèse (13) selon laquelle lors de la dissolution du métal, le fer passe en solution sous forme Fe(II) et Fe(III) en parties égales et n'est pas en accord avec les estimations des quantités de fer extraites (13). Il semble que la quantité de Fe(III) soit beaucoup plus importante du fait que le fer est extrait sous sa forme oxydée. Seul un déplacement possible vers la droite de l'équilibre Fe(II) $\rightleftharpoons$ Fe(III) pendant l'extraction peut être en faveur de l'hypothèse précédente.

5.4. Conclusion de l'étude expérimentale.

Le choix de la M.I.B.C. se justifie pour plusieurs raisons tout d'abord par son efficacité, et sa simplicité d'utilisation (elle ne nécessite aucune préparation préalable) et par son prix qui est relativement bon marché.

D'autre part l'extraction du cobalt avec nos conditions opératoires est pratiquement nulle. En milieu HCl, 6N la séparation des deux phases est parfois délicate, la densité de solvant chargé d'ions (Fe(III), Cl^{-}, Co^{++}) voisine ou dépasse alors celle de la charge.

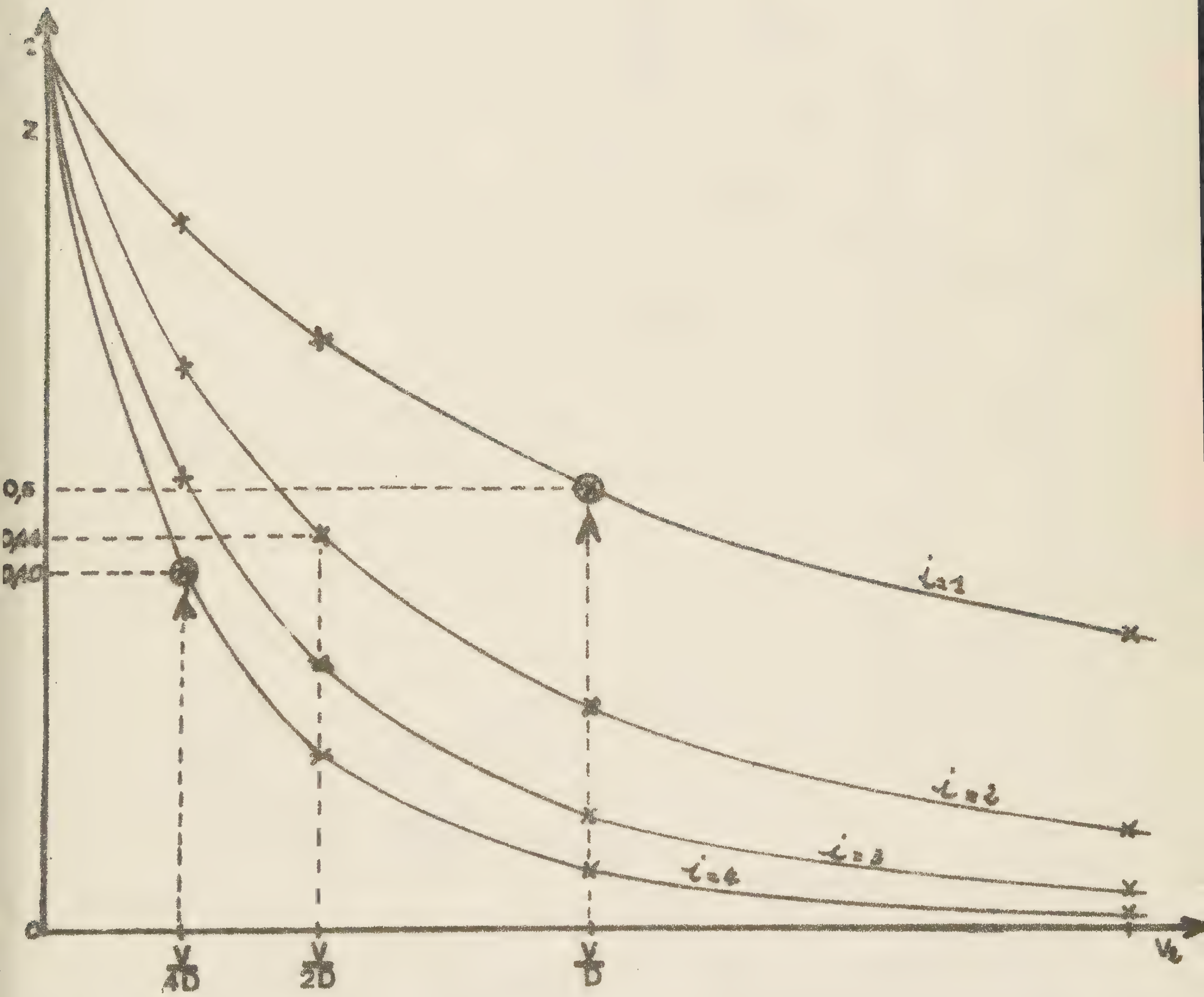
Si parfois l'acidité favorise l'extraction du fer, elle peut également favoriser l'extraction du cobalt au détriment du fer à la suite d'une saturation rapide du solvant.

L'A.C.B. miscible avec la M.I.B.C. et pratiquement insoluble dans la phase aqueuse a été utilisée pour la réextraction des quantités de M.I.B.C. dissoutes dans $CoCl_2$.

L'avantage de nos conditions opératoires réside dans le fait qu'une solution de chlorure de cobalt concentrée soumise à l'extraction par un volume réduit de solvant diminue le nombre de manipulations, limite l'emploi inutile de solvant, et évite la perte en cobalt.

Nous avons ainsi obtenu une solution de cobalt dont la teneur en Fer ne dépasse pas 5 à 6.10^{-6}.

Afin d'améliorer cette purification et en particulier d'éliminer le nickel nous avons envisagé d'appliquer la chromatographie d'échange d'ions.



<u>Figure 1</u> – Courbes représentant la fonction : $\frac{n_i}{n} = \left(\frac{V}{D \times v + V}\right)^i$

pour différentes valeurs de i.

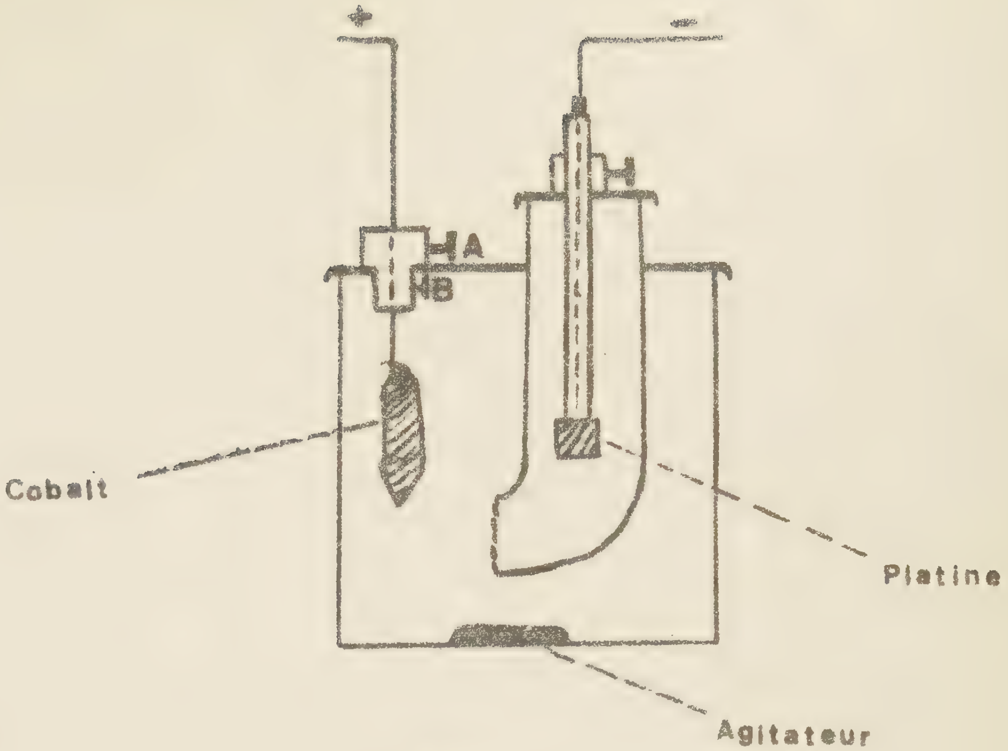


Figure 2

Dispositif de dissolution anodique

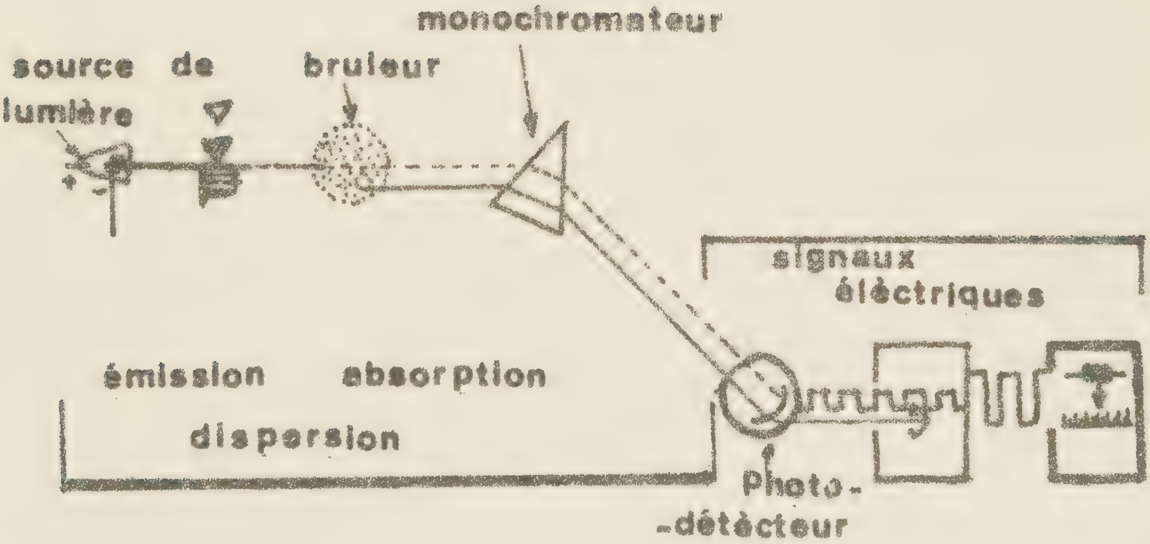


Figure 4

Schema d'un appareil d'absorption atomique

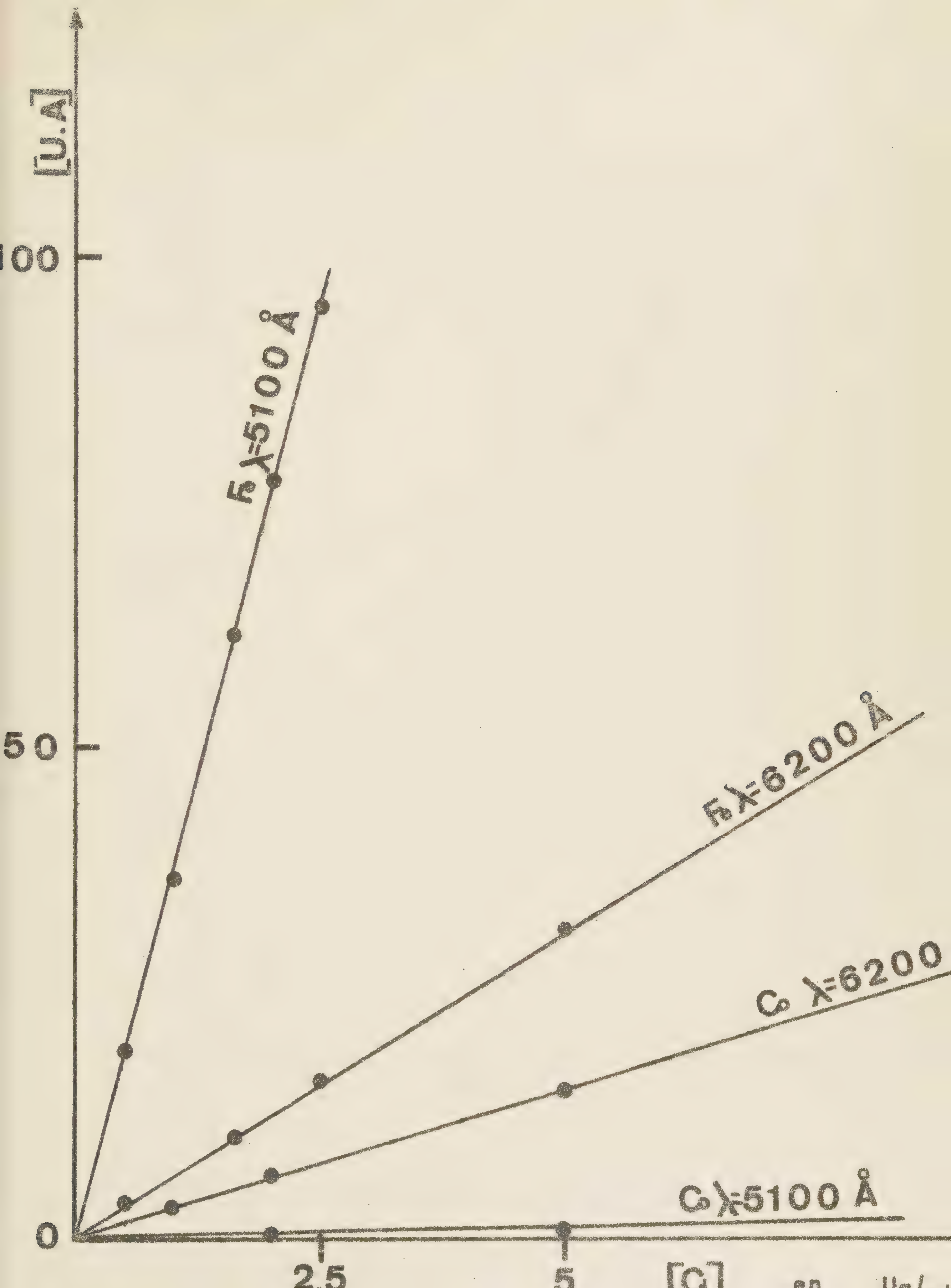


FIG 3

COURBES D'ETALONNAGE

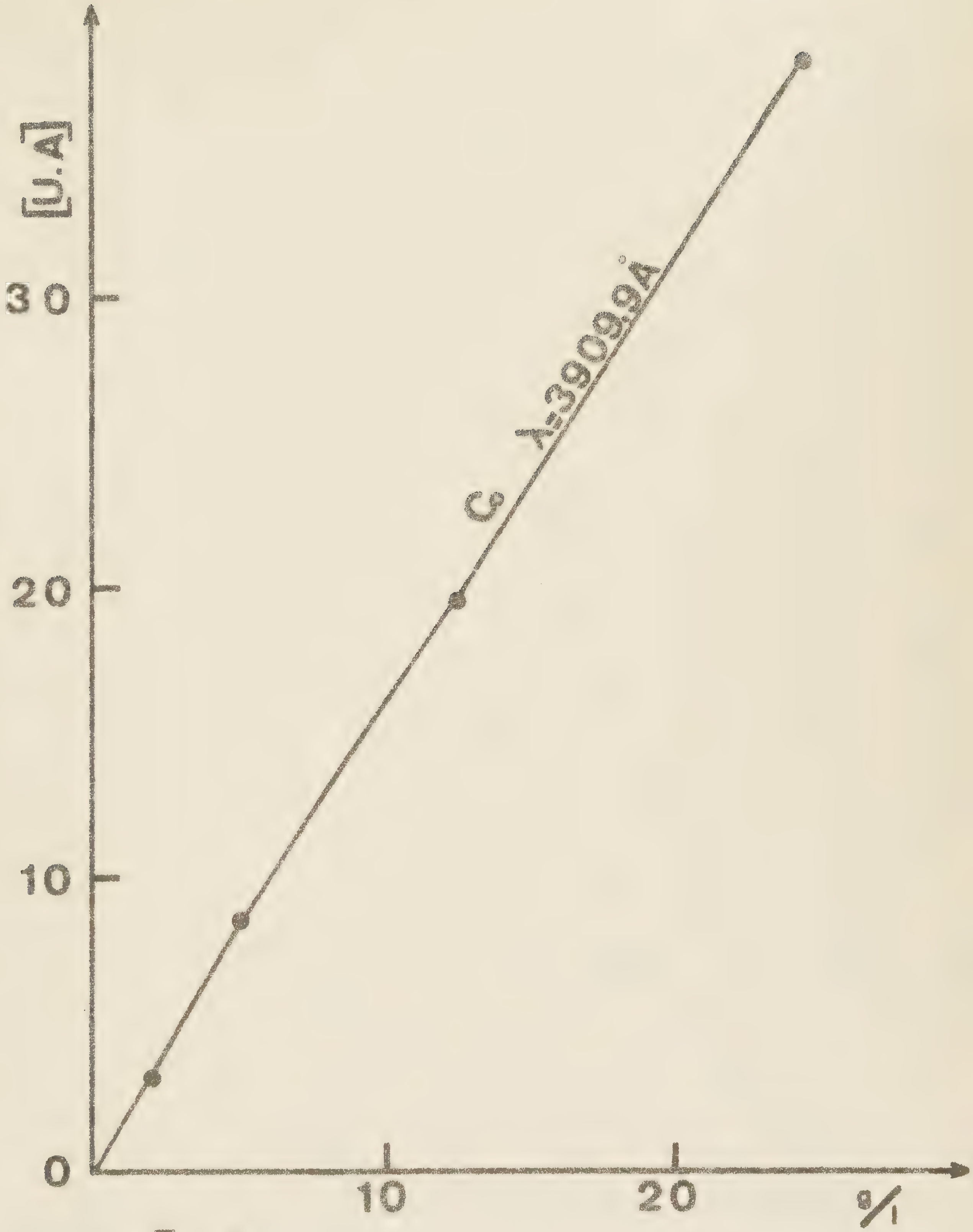


Fig 5

COURBE D'ETALONNAGE DU COBALT

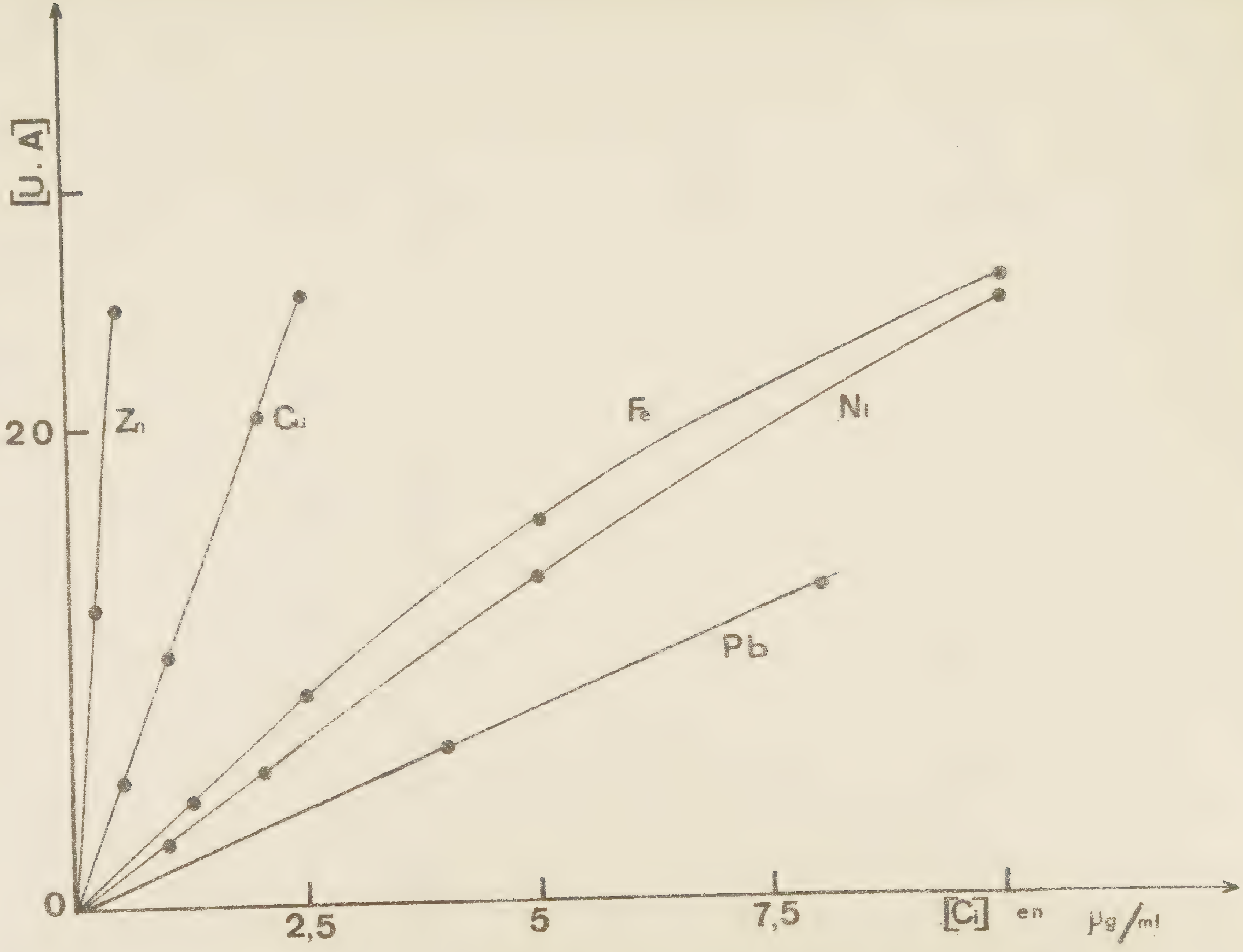


FIG 6 COURBES D'ETALONNAGE

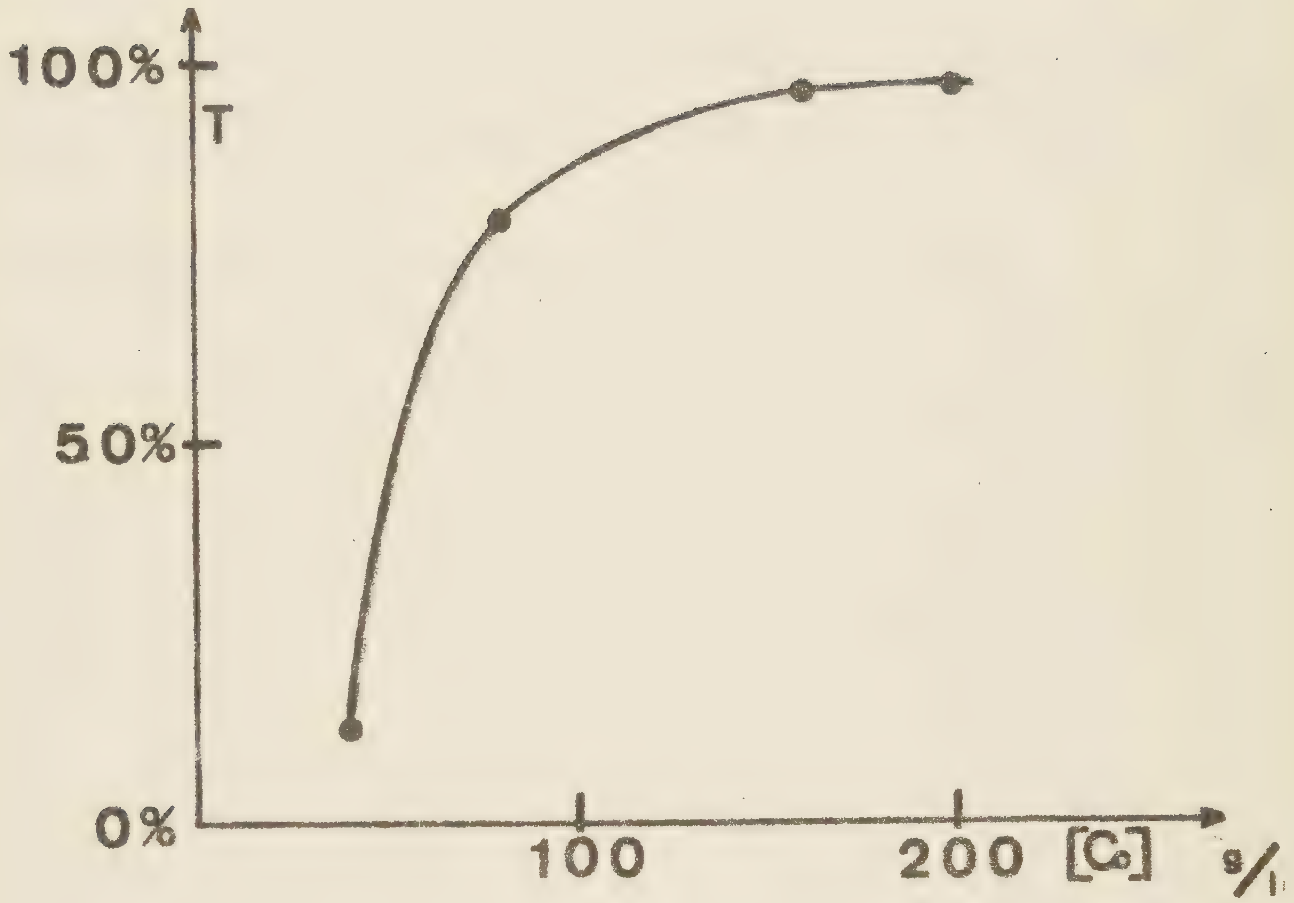


FIGURE 7 – Effet de la dilution d'une solution $CoCl_2$ à 200 g/l (0,9 N en HCl) sur le taux d'extraction.

- CHAPITRE II -

UTILISATION DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS POUR LA SEPARATION DE CERTAINES IMPURETES METALLIQUES D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE COBALT.

A. Généralités sur la chromatographie d'échange d'ions.

Après avoir intéressé principalement la déminéralisation des eaux, la technique des échangeurs d'ions devint assez vite fort appréciée en recherche. L'obtention de nouvelles résines et l'étude de leurs propriétés apportent les moyens nouveaux utilisés dans la séparation et la purification d'un grand nombre d'éléments. C'est ainsi que les anglais ADAMS et HOLMES fabriquèrent les premières résines synthétiques (25). GREGOR (26) et BERGMAN (27) s'intéressèrent aux résines échangeuses d'ions (anions et cations).

Dans le domaine des applications, SPEDDING (28) et TOMPKINS (29) réussissent avec leurs collaborateurs à séparer les terres rares par cette technique.

La séparation des isotopes de l'azote(30) et des ions alcalins (31)(32) ouvre la voie à celle des éléments voisins en milieu dilué (33) et en milieu concentré (13)(34)(35).

Nous nous sommes intéressés de très près à la séparation des éléments fer, nickel, cuivre et zinc en milieu chlorhydrique et concentré en cobalt.

1. Constitution chimique et propriétés des résines.

Les résines sont des solides insolubles dans l'eau, les acides et les bases. Elles ont la propriété d'échanger leurs ions avec ceux d'une solution avec laquelle elles sont en contact. On peut les représenter par les formules abrégées suivantes :

- $\overset{-}{R}H^+$ et R Na où H^+ et Na^+ sont les cations échangeables
- $\overset{+}{R}OH^-$ et RCl où OH^- et Cl^- sont les anions échangeables.

R étant la matrice (en général un polymère ou un Copolymère du styrène et du divinylbenzène) dont la structure confère à la résine une résistance à la chaleur, à l'oxydation et à la réduction.

Les résines échangeuses de cations possèdent soit des groupements actifs fortement cationiques tel que $-SO_3H$, soit des groupements faiblement cationiques tels que -COOH ou -OH.

Les résines échangeuses d'anions possèdent soit des groupements fortement anioniques du type

$$- N \left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right]^{+} , Cl^-$$

soit des groupements faiblement anioniques du type

$$- NH - NH - \left[CH_3 \right]^{+} , Cl^- \quad \text{et} \quad - N \left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right]^{+} , Cl^- .$$

- Entre ces groupements actifs et une solution S mise en contact avec la résine, il s'établit un échange d'ions, réaction chimique, caractérisée par une constante d'équilibre. Cette constante d'équilibre pour une résine déterminée est fonction d'un certain nombre de paramètres notamment l'acidité, la concentration des ions, et de leur tendance à former les complexes etc... .

En jouant sur le choix de la résine et sur la variation de certains paramètres on peut parvenir à une séparation des ions avec plus ou moins d'efficacité.

2. Techniques chromatographiques.

On distingue trois modes opératoires

2.1. Méthode de déplacement

a) Analyse frontale.

L'analyse frontale consiste à introduire pendant toute la durée de l'analyse la solution S contenant les constituants à

séparer jusqu'à saturation de la résine. Dans les fractions d'effluents recueillis apparaît en premier lieu l'élément dont l'affinité pour la résine est la plus faible, suivent ensuite les éléments dans l'ordre croissant de leur affinité.

b) Développement par déplacement.

La méthode consiste à introduire une quantité déterminée de solution S (phase de fixation) et procéder ensuite au déplacement de la bande d'absorption par l'introduction d'une solution S' contenant un ion développeur différent de celui de la résine et ayant pour elle une plus forte affinité. Cet ion prendra la place des ions fixés dont la concentration ira en augmentant. Les fractions recueillies peuvent contenir un constituant ou un mélange de constituants selon leur affinité vis-à-vis de la résine.

2.2. Développement par Elution.

La phase de fixation d'une quantité donnée de la solution S est identique à celle du cas 2-1b). L'ion développeur ou (solution éluante) responsable du déplacement des ions fixés, n'est autre que celui fixé initialement sur la résine pendant la phase de la régénération. Si le milieu éluant reste inchangé durant toute la progression de la bande d'absorption, cette dernière subira un étalement (diminution de la concentration initiale des constituants). Si le milieu éluant change au cours de la progression de la bande, les constituants entraînés à des vitesses différentes se séparent et forment des bandes plus ou moins indépendantes. C'est du changement convenable du milieu éluant (acidité) au cours du déplacement du front de permutation et de la concentration des constituants dans la solution S que dépendra en grande partie l'efficacité des séparations envisagées.

3. Mécanisme et processus de déplacement des ions.

3.1. Etude théorique.

a) Déplacement des ions.

Le mouvement des ions de même charge s'effectue par déplacement d'un ion de moindre affinité vis-à-vis de la résine par un

autre de plus forte affinité. Le bilan d'échange des ions B entre la résine et la solution, à la concentration initiale introduite Co, traversant un lit de résine sur un élément de longueur dl, se traduit par une relation donnant la condition de déplacement d'un ion par un autre (36) :

$$V \left(\frac{\partial C_s}{\partial l}\right)_t + \frac{1}{L}\left[V_i + m_o\, f'\,(C_s)\right]\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_l = 0.$$

- V est le volume d'effluent par unité de temps
- L est la longueur totale du lit de résine
- $\left(\frac{\partial C_s}{\partial l}\right)_t$ et $\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_l$ sont les dérivées partielles de la

concentration de l'ion B dans la solution (C_s) par rapport au temps et par rapport à la longueur l de déplacement d'un point du front.

- f' (C_s) est la dérivée de la fonction $C_R = f\,(C_s)$, C_R et C_s étant la concentration de B dans la résine et dans la solution.
- Vi est le volume interstitiel de la résine
- m_o est le poids total de la résine.

De la formule précédente on tire la vitesse de progression d'un point du front de permutation.

$$v = \left(\frac{dl}{dt}\right) = \frac{VL}{Vi + mo\ f'(C_s)}$$

b) <u>Variation du front de permutation des ions au cours de son déplacement dans la colonne.</u>

La conséquence de la différence des affinités des ions (A et B) vis-à-vis de la résine se traduit par un étalement plus ou moins important du front du déplacement des ions dans la colonne. L'introduction dans le lit de résine, des ions B ayant une affinité plus grande que celle des ions A ($K_{A/B}>1$, définition donnée plus loin) fixés sur la résine, conserve un étalement constant, uniforme, d'autant plus mince que les affinités sont différentes. Par contre, l'injection des ions B dont l'affinité est plus petite que celle de A,

($K_{A/B} < 1$), provoque un étalement sur une zone importante. Une séparation des ions à la sortie de la colonne est d'autant plus efficace que cette zone est limitée.

c) Mecanisme d'échange d'ions.

L'échange d'ions s'effectue généralement selon les réactions d'équilibre :

$$n\,H^+ R^- + M^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} R^-_n + n\,H^+$$

pour une résine sous sa forme cationique et

$$(n-2)\,Cl^- R^+ + MCl_n^{-(n-2)} \rightleftharpoons MCl^-_{(n-2)}\,R^+_{(n-2)} + n\,Cl^-$$

pour une résine sous sa forme anionique. Il est fort possible que l'ion échangé puisse comporter deux constituants métalliques tel que :

$$(Zn, Fe\,Cl_n)^{-(n-4)} \quad ou \quad (Cu, Fe, Cl_n)^{-(n-4)}.$$

3.2. Etude analytique.

Le principe de séparation des constituants d'une solution S repose sur la différence de comportement de chaque constituant en contact avec la résine. Ce comportement est le résultat qualitatif de deux espèces d'équilibre qui prennent naissance.

Le premier équilibre concerne les échanges d'ions, réactions chimiques,entre la résine R et la solution S et représenté dans le cas de deux constituants ionique A et B par la réaction

$$A_R + B_S \rightleftharpoons A_S + B_R$$

De l'application de la loi d'action de masse à cette équation on tire la constante d'échange $K_{A/B}$.

$$K_{A/B} = \frac{(C_A)_S\,(C_B)_R}{(C_A)_R\,(C_B)_S} = \frac{(\lambda_v)_B}{(\lambda_v)_A}$$

$(C_A)_S$, $(C_A)_R$, $(C_B)_S$, $(C_B)_R$ sont les concentrations de A et B en phase solution et en phase résine.

$$(\lambda_v)_A = \frac{(C_A)_R}{(C_A)_S} \quad \text{et} \quad (\lambda_v)_B = \frac{(C_B)_R}{(C_B)_S}$$

La constante $K_{A/B}$, égale au rapport des coefficients de partage de A et B, permet de comparer l'affinité d'une résine pour différents constituants. Le second équilibre (ou équilibre Donnan) est relatif au partage de solutés M (molécules ou ions) entre la résine R et la solution S, sans qu'il y ait échange d'ions, selon la réaction:

$$(M)_S \rightleftharpoons (M)_R$$

Ce second équilibre se caractérise par un coefficient de partage apparent

$$K_M = \frac{(M)_R}{(M)_S}$$

En pratique on utilise le coefficient de partage global de l'élément défini comme égal au rapport :

$$\varnothing = \frac{C_R}{C_S}$$

Si C_R et C_S sont exprimées en millimoles respectivement par gramme de résine séche et par ml de solution, le coefficient $\varnothing$ est appelé coefficient de partage massique. Si C_R est exprimée en millimoles par ml de résine humide le coefficient $\varnothing$ est alors le coefficient de partage volumique.

- La fonction $C_R = f\ (C_S)$ définit la courbe de partage -fig. 8).
- Si cette courbe est une droite $\varnothing$ est une constante égale à la pente de cette droite.
- Si cette courbe n'est pas une droite $\varnothing$ varie avec (C_S) et pour une valeur donnée de C_S, $\varnothing$ est la pente de la droite issue de l'origine au point C_S sur la courbe.
- Pour des solutions très diluées (C_S tend vers 0) $\varnothing$ tend vers λ_m ou λ_v (selon qu'on se rapporte à la masse ou au volume de la résine).
- λ_m, est le coefficient limite de partage massique.
- λ_v est le coefficient limite de partage volumique.

De la définition du coefficient de partage il ressort que l'ion est d'autant plus absorbé que les coefficients λ_m et λ_v sont grands. Entre ces deux coefficients existe la relation simple

$$\lambda_v = \lambda_m . \rho$$

λ_v est défini comme le rapport :

$$\lambda_v = \frac{\text{quantité d'élément absorbé dans 1ml du lit de résine}}{\text{quantité d'élements contenu dans 1ml de solution.}}$$

3.3. Etude dynamique de la colonne.

Dans le cas d'une étude dynamique de l'échange d'ions sur une colonne de résine on est amené à définir un coefficient d'élution E (37):

$$E = \frac{l X A}{V}$$

l est la distance parcourue par le maximum d'une bande (zone d'absorption) après qu'un volume V de l'éluant ait traversé une colonne de résine de section A. Comme ce volume est égal au produit de A par L, longueur parcourue par l'éluant, on peut écrire $E = \frac{l X A}{A X L} = \frac{l}{L}$; on voit que E n'est autre que la vitesse de déplacement de l'élément comparée à celle de l'éluant.

De la formule précédente, on tire la relation :

$$l = \frac{E.V}{A}$$

la vitesse de déplacement de l'élément absorbé est

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{E}{A}\frac{dV}{dt} = \frac{E}{A} \times D \qquad v = \frac{E.D}{A}$$

D étant le débit de la solution traversant la colonne de la résine.

- D'autre part (38) on montre que le coefficient d'élution E et le coefficient limite de partage volumique $\bar{\lambda}_v$ sont reliés entre eux par

$$E = \frac{1}{\beta + \bar{\lambda}_v}$$

β représente le rapport du volume des interstices entre grains au volume du lit de résine.

On voit qu'un élément est d'autant plus absorbé que son coefficient d'élution est plus faible. La vitesse de déplacement d'un élément A peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{D \times L}{vi + mo\ \emptyset'(C_A)}$$

m_o et v_i sont la masse et le volume interstitiel de la résine ; $\emptyset'$ (C_A) est la dérivée de la fonction $(C_A)_R = f\ (C_A)_S$, D et L sont le débit et la longueur totale de la colonne contenant une masse de résine séche m_R. Si l'on exprime m_o et v_i en fonction de la densité de la résine μ et du coefficient β dans la relation précédente, on a une nouvelle relation :

$$v = \frac{D}{A\ (\beta + \mu\ \emptyset'(C_A)}$$

Par analogie avec $v = \frac{D}{A} \times E$, le facteur $\frac{1}{\beta + \mu\ \emptyset'(C_A)}$ est appelé coefficient d'élution apparent E'. Par analogie avec la relation $E = \frac{1}{\beta + \lambda\ v}$, le terme $\mu\ \emptyset'(C_A)$ est appelé coefficient de partage apparent, D'où :

$$v = \frac{D}{A} \times E'$$

Des relations $v = \frac{D}{A} \times E$ et $v = \frac{D}{A} \times E'$ on tire :

$$l = \frac{D}{A} . E . t \quad \text{et} \quad l = \frac{D}{A} . E' . t \ :$$

La représentation graphique de ces fonctions établie pour différents éléments constitue l'étude dynamique de la colonne, et nous renseigne sur les possibilités de séparation des constituants d'une solution S.

L'ensemble des différentes droites l = f (t) forme un chromatogramme. Les principaux facteurs qui agissent sur la pente de ces droites sont la nature de l'élément, sa concentration, l'acidité de la solution S, la présence d'autres éléments et leur concentration respective.

B. Traitement d'une solution de chlorure de cobalt.

1. Mode opératoire.

1.1. Caractéristiques des colonnes et résine utilisées.

a) Colonnes utilisées

Nous disposons de deux colonnes en pyrex (fig. 9) munies à leur partie inférieure d'un disque en verre fritté de porosité 2 et d'un robinet en T. A leur partie supérieure repose une ampoule destinée à contenir la solution à purifier et munie d'un robinet à trois voies. Les robinets sont en téflon pour éviter l'emploi de graisse, agent polluant. La longueur du lit de résine est de 600mm. Les diamètres des colonnes sont respectivement 65 et 45mm ; leurs débits respectifs à la pression atmosphérique sont 1212 et 246 ml/heure.

b) Résine utilisée.

Nous avons utilisé une résine de type DOWEX 1 x 8 fortement cationique, qui régénérée par HCl se présente sous sa forme anionique simplifiée R^+Cl^- et échange ses anions Cl^- avec les complexes ioniques $MCl_n^{-(n-2)}$ qui se trouvent dans la solution à purifier. Le chiffre 8 représente le taux de pontage, c'est-à-dire la valeur du pourcentage de divinylbenzène du copolymère. Sa granulométrie est de 200 à 400 mesh (38 à 75 µm). Le volume interstitiel est $vi = \frac{V.43}{100}$ où V est le volume de la résine ; la valeur β définie précédemment est 0,44 ; la capacité d'échange exprimée par ml de résine sèche ou humide vaut respectivement 3,5 à 1,4.

c) Préparation de la résine.

Avant son utilisation la résine a été soumise à une série de lavages à l'eau permutée portée à 80ºC environ ; un agitateur magnétique maintient les grains de résine en mouvement pendant une heure afin de séparer toutes les substances légères qui seront éliminées. L'opération est répétée trois fois avec de nouvelles quantités d'eau. Nous procédons ensuite à un lavage à l'alcool éthylique

et à un dernier lavage à contre courant effectué dans une colonne avec l'eau permutée.

1.2. Conditions opératoires.

a) Développement par élution.

Le fait de pouvoir faire varier les coefficients de partage des éléments en jouant sur l'acidité de la solution éluante rend cette méthode favorable à la purification d'un métal donné. Un premier chromatogramme de purification du cobalt a été construit (34)(13) Fig. 10; les résultats obtenus ont montré que le fer est l'impureté métallique pour laquelle la chromatographie d'échange d'ions est la moins efficace. Le cobalt ainsi purifié après électrolyse renferme environ 30 p.p.m. de cette impureté. Cette valeur est très proche de celles trouvées dans la solution $CoCl_2$ après un passage sur le lit de résine effectué dans les mêmes conditions opératoires (comme nous le verrons plus loin). Parmi les impuretés dont les coefficients de partage $\bar{\lambda}_v$ sont très différents de celui du cobalt, il y a celles dont les coefficients de partage sont les plus élevés Fe(III), Zn(II) etc...), elles se fixent au sommet du lit de résine et y demeurent pendant le lavage et l'élution de $CoCl_2$ et celles dont les coefficients de partage sont les plus faibles ou nuls (Ni, Cr), elles sont recueillies bien avant la sortie de $CoCl_2$ de la colonne. Les impuretés dont les coefficients de partage sont très voisins de celui du cobalt sont éluées en même temps que $CoCl_2$, ce qui est un inconvénient.

Nous nous sommes proposés de contrôler le degré de pureté de la solution de $CoCl_2$ après 1 et 2 passages sur le lit de résine en dosant les impuretés Fe, Ni, Cu, Zn par absorption atomique ; en fonction des résultats obtenus et en tenant compte de ce qui a été fait, nous cherchons à apporter une amélioration éventuelle à la putification en jouant sur certains paramètres notamment la concentration en métal de base et l'acidité. Les résultats de nos premiers essais nous ont amenés à choisir les conditions opératoires définitives que nous décrirons dans le paragraphe suivant.

b) Préparation de la solution de chlorure de cobalt.

La solution de chlorure de cobalt après extraction liquide-liquide est portée à la température d'ébullition en présence d'eau oxygénée (110 V), ajoutée en plusieurs fois dans $CoCl_2$ (5 à 8 ml pour 2 litres de $CoCl_2$). L'eau oxygénée est destinée à détruire et volatiliser les molécules organiques. Après quoi la solution est ajustée à une acidité désirée avec l'acide chlorhydrique R.P. purifié par un passage sur le lit de résine pour une concentration donnée en cobalt. Dans la suite de nos travaux l'emploi de cet acide purifié s'est avéré indispensable. Nous avons résumé les conditions opératoires des différentes étapes de la purification : régénération de la résine, fixation, lavage et élution de $CoCl_2$ sur la figure 11.

c) Fixation $CoCl_2$.

La solution de $CoCl_2$ en milieu HCl (4N) dont la concentration en métal est 200g/litre est chauffée jusqu'à 40ºC environ est versée goutte à goutte sur le lit de résine pour le premier passage. Après quoi elle est concentrée de nouveau à 114-120g/litre et ajustée à une acidité de (5,5 à 5N) en HCl avant de subir le second passage à chaud. La fixation à chaud est motivée du fait que nous sommes limités par la solubilité du Co en milieu acide à la température ambiante (13) fig. 12.

d) Lavage de $CoCl_2$.

Cette étape est nécessaire pour éliminer les dernières impuretés apportées par la fraction de $CoCl_2$ fixée en dernier et dont les coefficients de partage sont très faibles ou nuls. Le lavage est effectué avec une solution d'acide (R.P) de même normalité que celle de $CoCl_2$ avant fixation.

e) Elution de $CoCl_2$.

L'élution de $CoCl_2$, effectuée par HCl (R.P)(2,5N), accélère le déplacement des impuretés métalliques à des vitesses suffisamment différentes de celle du cobalt pour pouvoir opérer une séparation.

f) Rinçage de la résine.

Sans attendre la récupération totale de $CoCl_2$ nous procédons à un rinçage de la résine avec une solution HCl (R.P)(0,5N). Les impuretés fixées au sommet de la colonne vont être entraînées et apparaitront à la sortie de la colonne lorsque le cobalt aura été récupéré. La sortie du Fe(III) est mise en évidence par l'extraction du complexe thiocyané rouge avec la M.I.B.C. dans le cas des faibles concentrations. Il suffit ensuite de laver la résine avec 2 ou 3 litres d'eau permutée pour la grosse colonne avant d'entreprendre un nouveau cycle de purification. La teneur des impuretés dans le cobalt ayant subi les 2 passages sur la colonne de résine dans les conditions qui viennent d'être décrites seront données dans le tableau 15 $(C_i)_{T13}$.

2. Résultats.

2.1. Importance de la pureté de l'acide chlorhydrique sur l'élimination du fer d'une solution de cobalt.

Avec un acide chlorhydrique R.P. non purifié nous avons effectué les opérations classiques de chromatographie d'échange d'ions décrites dans la figure 11.

- la fixation de $CoCl_2$ et le lavage sont effectués en milieu acide HCl (R.P) dont la normalité est 6N.

- l'élution de $CoCl_2$ est réalisée avec une solution d'acide HCl(R.P.) trois fois normale. Pour le rinçage nous utilisons une solution d'acide 0,5N.

- La concentration initiale en cobalt est de 40g/litre. La solution de $CoCl_2$ est celle qui a subi l'extraction liquide-liquide dans les meilleures conditions. Nous donnons les résultats de l'analyse dans le tableau 7.

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
$(Ci)_o$	5	248	10	4,7	11,9
$(Ci)_1$	25	8,9	2,3	1,8	13

Tableau 7

Les symboles $(Ci)_o$ et $(Ci)_1$ désignent les teneurs des impuretés en parties par million de poids de cobalt (10^{-6}), avant et après passage sur la colonne de résine. Dans la suite de nos travaux nous exprimerons les concentrations des impuretés avec cette unité. Nous remarquons que les teneurs en fer et en plomb ont augmenté, celle du fer étant multipliée par un facteur 5. Nous avons attribué cette augmentation à l'apport de l'acide chlorhydrique R.P. et à l'inefficacité de la résine de séparer le fer et le plomb du cobalt dans les conditions présentes. Aussi nous avons utilisé la même quantité de la solution de $CoCl_2$ pour un autre passage sur la colonne de résine avec l'acide chlorhydrique R.P. ayant subi une purification préalable en fer, la technique de purification est donnée en annexe du chapitre, dans les mêmes conditions opératoires que celles que nous venons d'appliquer pluq haut. Nous avons classé les résultats de l'analyse dans le tableau 8.

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
$(Ci)_o$	5	248	10,7	4,7	11,9
$(Ci)_1$	5,5	9,2	2	2	13

Tableau 8

Nous conluons que dans les conditions opératoires présentes, il est indispensable d'utiliser un acide très pur en fer pour escompter une teneur minimale de ce dernier dans le sel de cobalt. L'acide contenant 0,5 µg/ml de fer environ au départ, abandonne la totalité de cette impureté au sommet de la colonne de résine lors de la régénération de celle-ci . L'addition de la solution de $CoCl_2$ abaisse le coefficient de partage de l'impureté fer qui se trouve entraînée en même temps que le cobalt vraisemblablement sous sa forme Fe(II). Par contre il semble que le plomb est très partiellement éliminé lors de la purification de l'acide; il est très peu

extrait par la résine en milieu chlorure de cobalt. En tenant compte des erreurs commises sur le dosage nous pouvons admettre que la teneur en plomb est restée très voisine de celle de départ. Cette teneur en plomb est restée constante jusqu'à l'obtention du cobalt électrolytique comme l'indiquent les analyses par radio-activation présentées au chapitre III. Nous verrons au chapitre IV que le plomb est éliminé par un traitement thermique. Par contre nous avons porté tout notre effort sur l'élimination du nickel et surtout du fer.

2.2. Effets de la concentration en cobalt sur l'extraction du Fer (III)en milieu acide.

Dorénavant nous n'utiliserons que de l'acide chlorhydrique purifié.

Nous nous sommes proposés de purifier une solution diluée et une solution concentrée en cobalt en milieu HCl(5N). La première solution subit la phase de fixation à la température ambiante. Nous avons fixé sur le lit de la résine la même quantité de cobalt (donc la même quantité de fer) dans les deux cas. Nous avons ensuite dosé la quantité de fer éliminée sous sa forme Fe(III) et celle restante dans $CoCl_2$. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 9([Fe] en 10^{-6}).

Co g/l	46	100
[Fe] initiale	16,3	16,3
[Fe] extrait	5,7	9,7
[Fe] restant	9,5	6,5

Tableau 9

Nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration en cobalt favorise l'extraction du fer pour une même acidité.

On vérifie sur le tableau que la fixation de Fe(III) est quantitative et dépend de la concentration en cobalt : plus elle est élevée plus l'équilibre Fe(II) $\rightleftharpoons$ Fe(III) serait déplacé vers la droite dans le sens de la formation de Fe(III). Nous avons déjà émis cette hypothèse à propos de l'extraction liquide-liquide dans le chapitre I. Cependant le facteur concentration ne doit pas être dissocié du facteur acidité. Lorsque l'acidité augmente,le coefficient de partage de Fe(III) croît, il y a une augmentation de la quantité de Fe(III) fixée sur la résine. Cette étude nous a permis de connaitre les meilleures conditions pour l'extraction de Fe(III), cependant nous avons obtenu des renseignements importants lors de l'étude de l'influence de la concentration en cobalt sur la purification globale en éléments métalliques du chlorure de cobalt.

2.3. Purification globale du chlorure de cobalt lors d'un passage sur une colonne de résine échangeuse d'ions.

Nous allons soumettre différentes solutions de chlorure de cobalt à la chromatographie d'échange d'ions et étudier la répartition des impuretés à la sortie de la colonne.

a) Cas d'une solution de $CoCl_2$ à 138 g/l en cobalt en milieu HCl (4,75N).

Nous avons choisi une solution de $CoCl_2$ qui contient 14.10^{-6} de fer afin de connaître l'évolution de la teneur de cette impureté. Nous avons fixé 69g de cobalt en milieu HCl (4,75N). Les résultats des dosages sont rassemblés dans les tableaux 10 et 11. Nous avons tracé la courbe d'élution du cobalt (fig. 13) dans les conditions présentes. Nous observons sur le tableau 11 que les premières et dernières fractions de 100 ml sont à éliminer pour obtenir une bonne purification en fer et en nickel. Dans ces

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn
$[Ci]_o$	14	345	12	5,8

Tableau 10

		V_{co} ml	Co g/l	Fe	Ni	Cu	Zn
Tête	1	100	15,2	23	10	3,3	5,3
	2	100	36	7,8	8,4	5,2	2,1
	3	150	49	7,3	6,5	5,1	2
	4	150	47	7,6	8,5	5,3	2,1
	5	150	40	8	8	4	2,5
	6	150	31	7,4	8,7	3,5	3,2
	7	100	24,7	9,6	7,6	4	3,2
Queue	8	100	14,2	13	10,7	7,8	4,2
Teneur moyenne des fractions 2 à 7		///	////	7,9	7,9	4,5	2,5

Tableau 11

conditions la teneur moyenne en fer de la solution s'est abaissée de 14 à 7,9 10^{-6}. Simultanément les teneurs moyennes en nickel, cuivre et zinc sont 7,9 , 4,5 et 2,5 10^{-6}, au lieu de, respectivement 345, 12 et 5,8 10^{-6}. Les quantités de cobalt exclues sont récupérables puisque nous pouvons leur faire subir d'autres passages sur la résine. Nous pouvons dire que les conditions opératoires assurent une bonne purification avec un rendement très satisfaisant.

Nous envisageons maintenant d'augmenter la teneur en cobalt de la solution, ce qui conduit à diminuer l'acidité.

b) <u>Solution de $CoCl_2$ ayant 147g/l de cobalt en milieu HCl (4N)</u>.

Les résultats expérimentaux sont portés sur le tableau 12. Nous nous sommes intéressés au dosage des impuretés avant et après la purification ainsi qu'au dosage de celles qui ont été éliminées $[C_i]$ afin de mieux contrôler notre purification. Nous avons tracé les courbes d'élution des impuretés Ni, Cu, Zn (fig. 14).

Nous remarquons que le bilan des impuretés éliminées et celles restant dans la solution purifiée est bien cohérent avec les teneurs initiales à la précision des dosages. Cependant nous avons observé que la teneur en fer demeure égale à 5.10^{-6} c'est-à-dire celle de la solution ayant subi une extraction liquide-liquide dans les meilleures conditions (voir chapitre I).

Impureté	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
$[C_i]_o$	5,1	248	10	4,7	11,9
$[C_i]_1$	5	9,6	2,1	2,5	13,2
$[C_i]_2$	traces	218	8,8	1,8	——
Erreur sur le dosage initial.		8%	9%	8%	——

<u>Tableau 12</u>

c) Cas d'une solution de $CoCl_2$ à 200g/l en cobalt et en milieu HCl (4N).

Nous avons essayé de voir si une augmentation en métal de base apporte une amélioration notable à la purification. Les résultats de l'analyse figurant sur le tableau 13 nous montrent que la teneur en impuretés reste très voisine de celle portée sur le tableau 12, seule la teneur en nickel semble avoir subi une très légère diminution qui ne nous permet pas d'affirmer qu'il y a réellement un progrès par rapport au cas précédent.

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Ci_o	5	248	10	4,7	11,9
Ci_1	4,9	7,5	2,7	2,3	12,2

Tableau 13

En comparant les résultats des tableaux 12, 13 avec ceux du tableau 11 nous sommes tentés de conclure que le cuivre se fixe mieux quand la teneur en fer est très faible (10^{-6}), teneur dont l'élimination par la chromatographie d'échange d'ions s'avère inefficace. Il est probable que dans le cas des fortes teneurs en fer, le cuivre s'associe à ce dernier pour former des complexes $(Fe, Cu, Cl_n)^{-(n-4)}$ dont le coefficient de partage est très voisin de celui du cobalt pour les conditions d'élution utilisées.

d) Cas d'une solution de $CoCl_2$ en milieu HCl (5N) la concentration en cobalt est 114g/l .

Nous avons soumis à l'analyse la solution avant et après purification. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau 14.

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Ci_o	4,8	248	10	4,7	11,8
Ci_1	4,7	8,2	1,6	1,7	11,5

Tableau 14

Si nous comparons la teneur des impuretés Cu, Zn des tableaux 11, 12 et 13, à celle du tableau 14, nous déduisons que ces impuretés se fixent mieux sur la résine dans le cas des fortes acidités. Par contre la teneur en fer et nickel est comparable à celle obtenue dans les expériences précédentes.

Finalement, la solution de $CoCl_2$ dont la teneur en fer est 5.10^{-6} n'est pas purifiée plus avant lors de ses passages sur lit de résine. Par contre les teneurs en nickel, cuivre, et zinc s'abaissent respectivement à 7,5, 2,7 et $2,3.10^{-6}$, la teneur en plomb restant constante est de l'ordre de 12.10^{-6}. Il n'y a pas grandes différences entre la purification de $CoCl_2$ dans le cas (b, c, et d). Nous avons néanmoins adopté le cas c, pour un premier passage par souci d'efficacité et de rentabilité : d'une part on fixe plus de cobalt d'autre part on obtient un tassement de la résine favorable à une augmentation de la purification. Le second passage sur le lit de résine sera effectué dans les conditions du cas d.

2.4. Intérêt d'un second passage de la solution sur le lit de résine.

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, notamment sur l'effet des fortes acidités en milieu très concentré en métal de base nous avons envisagé la poursuite de la purification par un second passage sur la colonne de résine. Les solutions de $CoCl_2$ contiennent 114 à 120g/l de cobalt et ont une acidité de (5 à 5,5N) en HCl. Nous représentons les résultats dans le tableau 15.

Impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Ci T11	5,6	7	1,7	1,6	11,9
Ci T12	5	6,8	1,6	1,6	——
Ci T13	4,9	6,5	1,5	1,8	——
Ci T14	4,8	6,7	1,4	1,6	——

Tableau 15

Les indices T11, T12, T13, T14 correspondent aux solutions de cobalt ayant déjà subi une purification avec les conditions opératoires relatives aux tableaux 11, 12, 13 et 14. Nous observons que le second passage sur lit de résine abaisse la teneur en nickel de 9,6 - $7,5.10^{-6}$ à 7 - $6,5.10^{-6}$. La teneur en impuretés Cu, Zn ne subit qu'une légère diminution. Par contre la teneur en fer reste voisine de 5.10^{-6}. Ce second passage de purification semble utile et nécessaire pour obtenir des teneurs minimales en impuretés métalliques.

2.5. Comparaison de l'extraction liquide-liquide et la chromatographie d'échange d'ions du point de vue de la purification en fer.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus nous incitent à se demander si la chromatographie d'échange d'ions est aussi efficace que l'extraction liquide-liquide dans la purification en fer, autrement dit si l'emploi de l'extraction liquide-liquide se justifie. Les résultats des tableaux 9, 10 et 11 montrent que les fortes acidités en milieu très concentré en cobalt sont très favorables à l'extraction du fer. Avec une teneur initiale en fer de l'ordre de 20.10^{-6} on aboutit à une teneur finale de 7.10^{-6}, teneur qui reste néanmoins légèrement supérieure à celle trouvée pour les solutions de $CoCl_2$ dont la teneur initiale et finale est

5.10^{-6} (tableaux 8, 12, 13 et 14). Dans le cas des fortes teneurs en fer, il faut plusieurs passages sur le lit de résine pour arriver à une teneur de l'ordre de 7.10^{-6}, ce qui occasionne l'emploi de grandes quantités d'acide et exige beaucoup de temps. L'application de la chromatographie d'échange d'ions est plus favorable à la purification lorsque la teneur initiale en fer est minimale, c'est la raison pour laquelle l'extraction liquide-liquide nous semble nécessaire, dans la mesure aussi où elle nous fait gagner du temps tout en nous évitant l'emploi de quantités importantes d'acide. La technique d'échange d'ions est une technique fine et nous l'avons utilisée après l'extraction liquide-liquide.

Discussion.

La solution de $CoCl_2$ ayant subi 2 passages sur le lit de résine après avoir été traitée par l'extraction liquide-liquide, dans les conditions opératoires que nous avons choisies, est débarrassée en très grande partie de ses impuretés majeures. Les teneurs minimales auxquelles nous sommes parvenues , exprimées en 10^{-6} pour les impuretés Fe, Ni, Cu, Zn sont respectivement 5, 6,5, 1,5 et 1,8. La teneur en plomb reste voisine de celle de départ 10, à 12.10^{-6}.

Les solutions de $CoCl_2$ dont la teneur en fer est supérieure à 5.10^{-6} contiennent 7,5 à 7.10^{-6} après purification par échange d'ions.

Il semble que ces teneurs sont la limite d'efficacité de la chromatographie d'échange d'ions appliquée à la purification des solutions $CoCl_2$ concentrées. Cette limite peut être la conséquence de l'apparition de nouveaux coefficients de partage très voisins de celui du cobalt à la suite de la formation de complexes associant plusieurs éléments impuretés ou par suite de la variation de la concentration de ces dernières. Nous savons que les coefficients de partage varient avec les concentrations et la nature des constituants d'une solution (13) (fig. 15). Elle peut être attribuée aussi

à l'existence du volume interstitiel Vi de la résine, une fraction de $CoCl_2$ traverserait le lit de résine sans échanger ses ions. Il est nécessaire de soumettre à la purification par échange d'ions une solution de $CoCl_2$ purifiée en fer et de n'utiliser que l'acide très pur.

- ANNEXE AU CHAPITRE II -

Purification de l'acide chlorhydrique R.P.

Nous avons fixé 1,50 l d'acide chlorhydrique R.P. concentré (12N) sur la résine et nous avons procédé à son élution par une solution du même acide 1,5N. L'acide ainsi purifié est 9 fois normal et exempt de fer, nous avons vérifié la présence du fer en comparant la couleur de la M.I.B.C. ayant servi à l'extraction du complexe thiocyané de deux quantités égales d'acide, l'une purifiée, l'autre non purifiée. D'autre part nous avons élué et récupéré la quantité de fer fixée sur la résine avec une solution d'acide 0,5N. La teneur maximale en fer et en métaux lourds (Pb) donnée par le fournisseur et celle que nous avons trouvée pour le fer figurent sur le tableau ci-dessous.

	Impuretés	Fe	métaux lourds
Teneur donnée par le fournisseur.	%	5.10^{-6}	2.10^{-4}
	ug/ml	0,59	2,38
Teneur trouvée	ug/ml	0,5 - 0,8	//////////

La remarque que nous pouvons tirer de ces résultats est que le fer Fe(III) se fixe en totalité sur la résine en milieu HCl pur (12N) et se comporte différemment en présence de $CoCl_2$, solution qui diminue son coefficient de partage et abaisse la quantité fixée, ce qui est en accord avec les résultats de Nardin (13) sur la détermination du coefficient de partage Fe(III) en milieu HCl pur et en milieu $CoCl_2$ (Fig. 15, 16, 17 et 18) en fonction de l'acidité et de la concentration en cobalt.

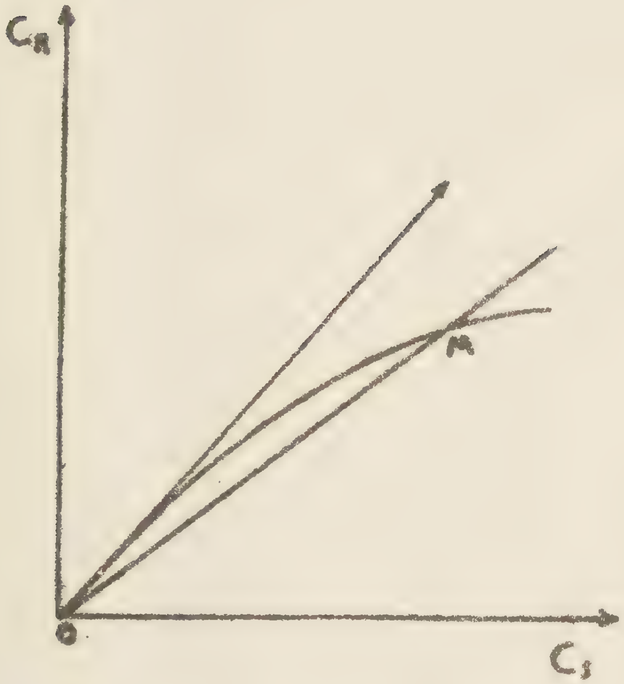


Figure 8

Variation de la quantité d'élément adsorbé par la résine en fonction de la concentration dans la solution. Définition de λ_m.

Figure 9

Colonnes de résine utilisées.

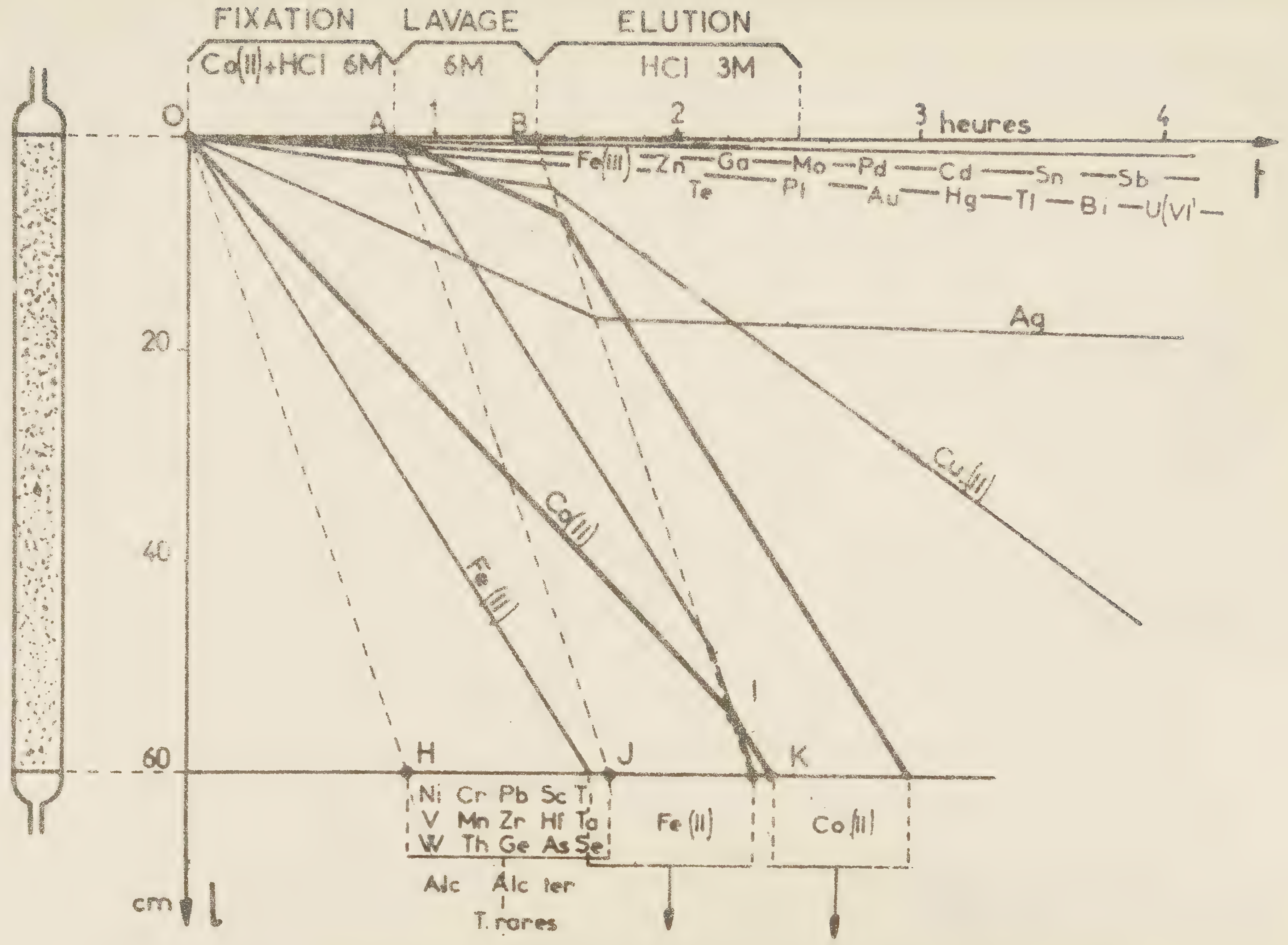


Figure 10 : Chromatogramme de purification du chlorure de cobalt (34) (13).

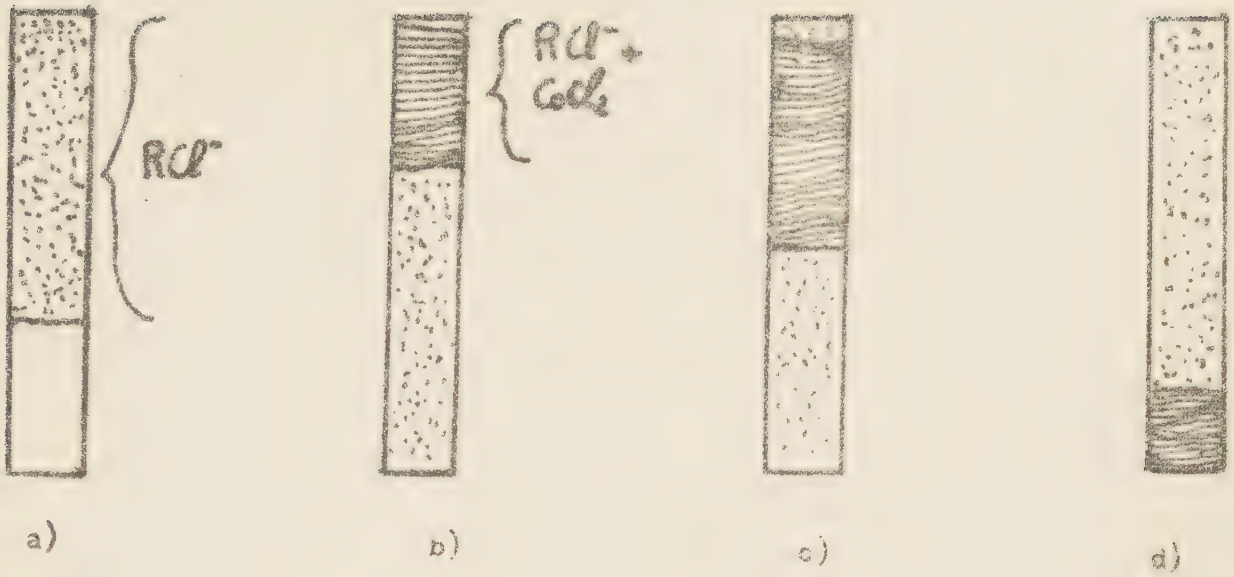


Figure 11

a) Préparation :
régénération des 2/3 du lit de résine par HCl (9 N)

b) Fixation de $CoCl_2$ sur 1/3 du lit de résine (début de lavage)

c) Lavage : le front inférieur de $CoCl_2$ est à la moitié du lit de résine (début d'élution)

d) Début du rinçage, accélération de l'entraînement des éléments fixés en tête de la résine ; le front supérieur de $CoCl_2$ est à 5/6 du lit de résine.

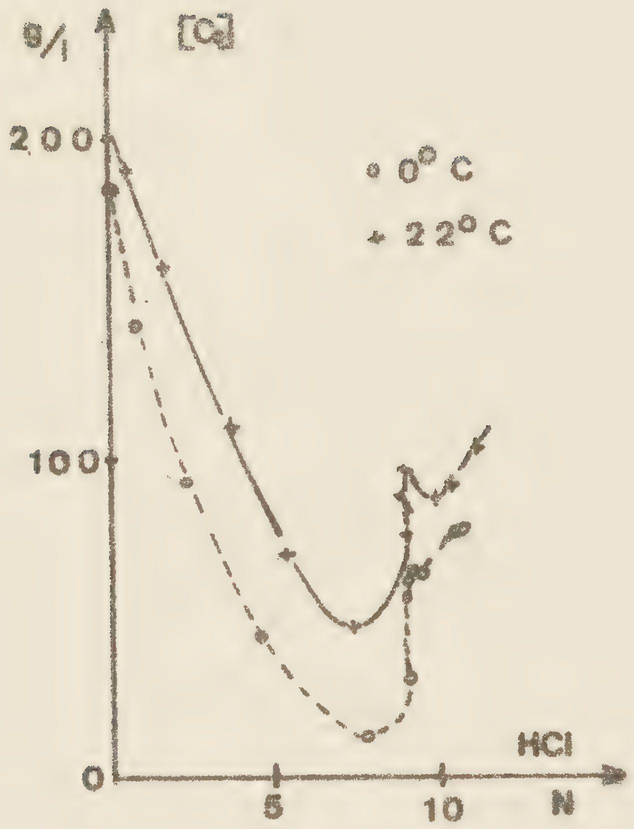


Figure 12 : Variation de la solubilité de Co(II) en fonction de la normalité en HCl et de la température (13).

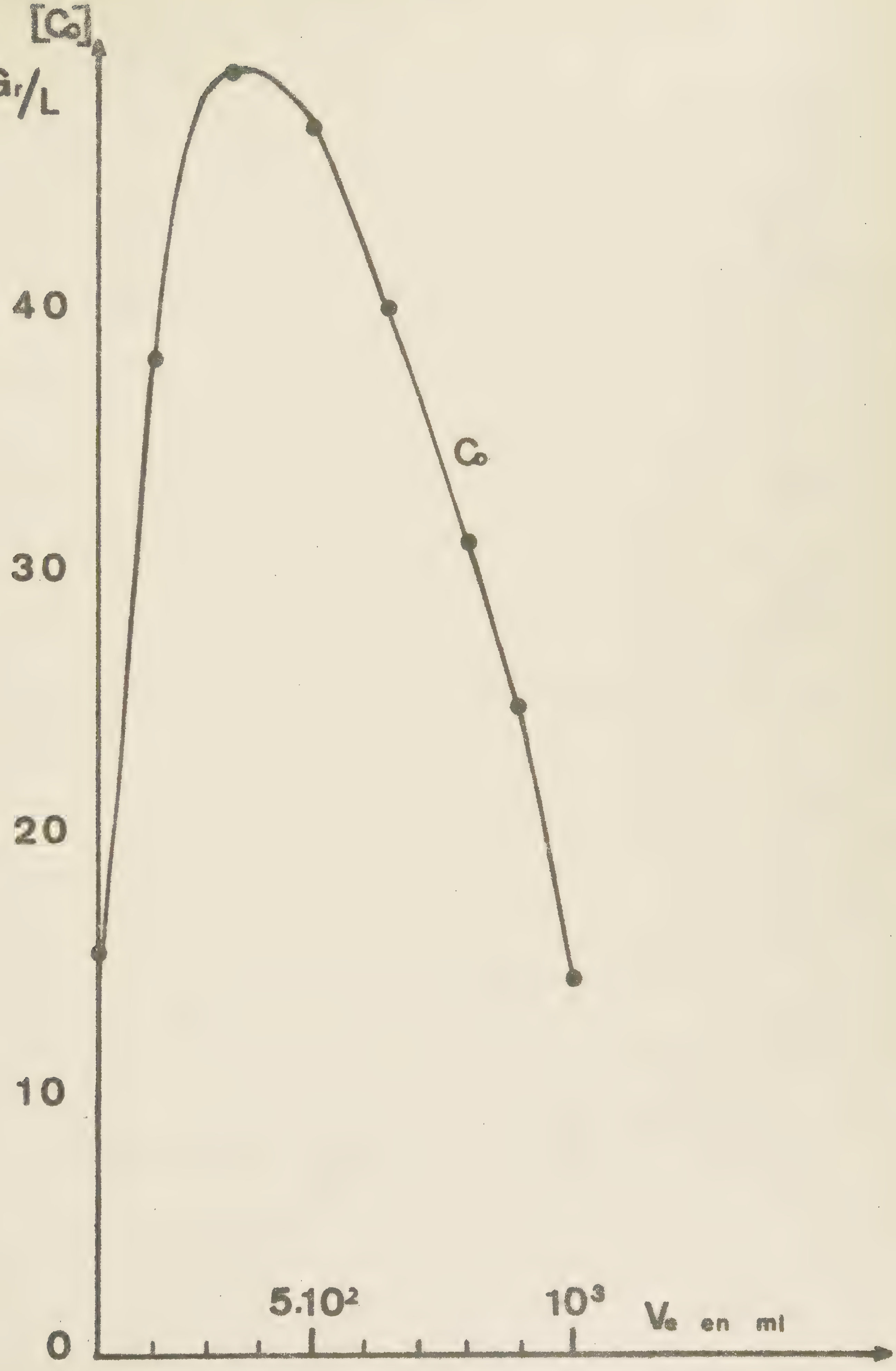


Figure 13 : Courbe d'élution du cobalt en milieu HCl 2,5 N

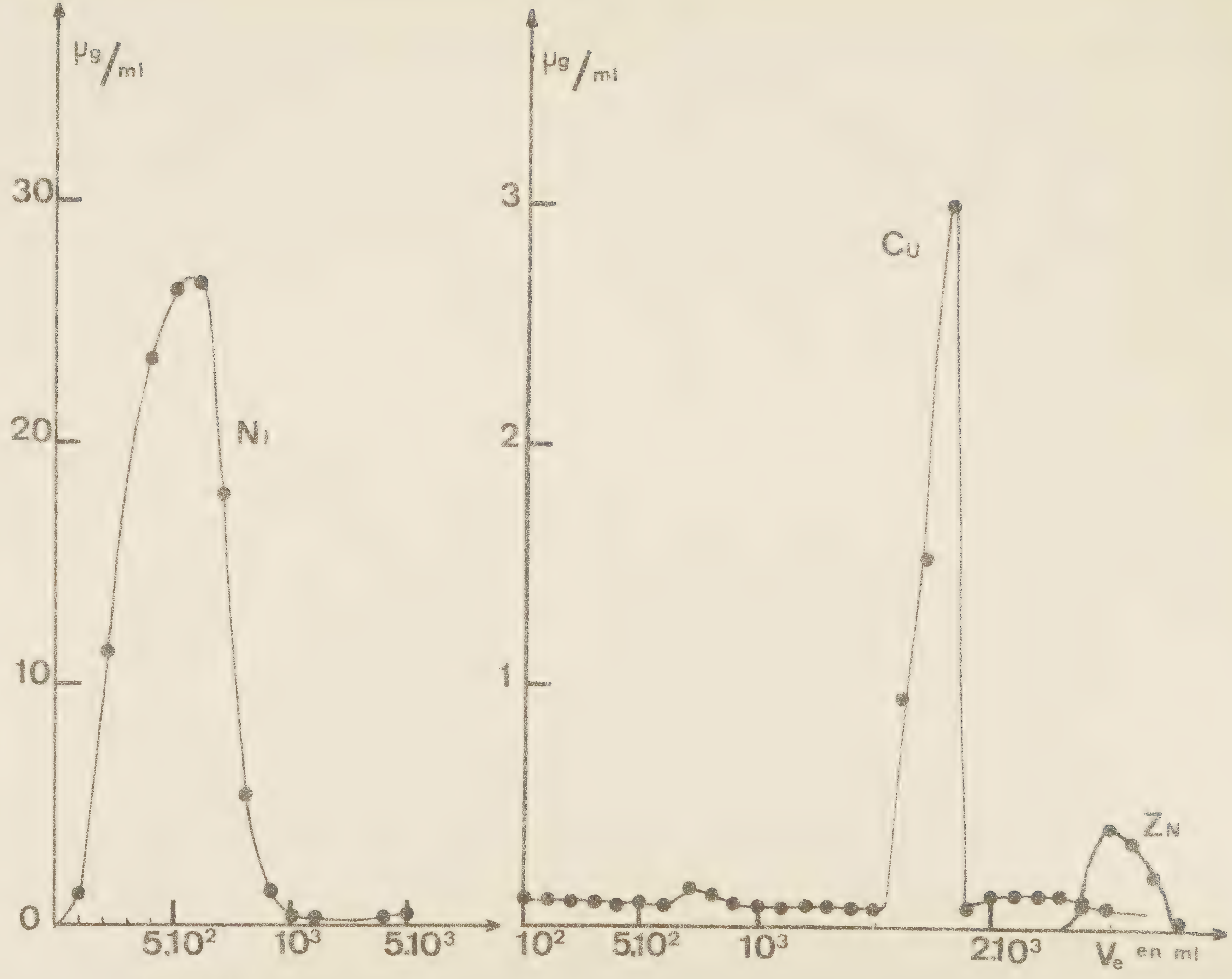


Figure 14. Courbes d'élution des impuretés Ni, Cu, Zn, dans les conditions opératoires du paragraphe 2-3 b).

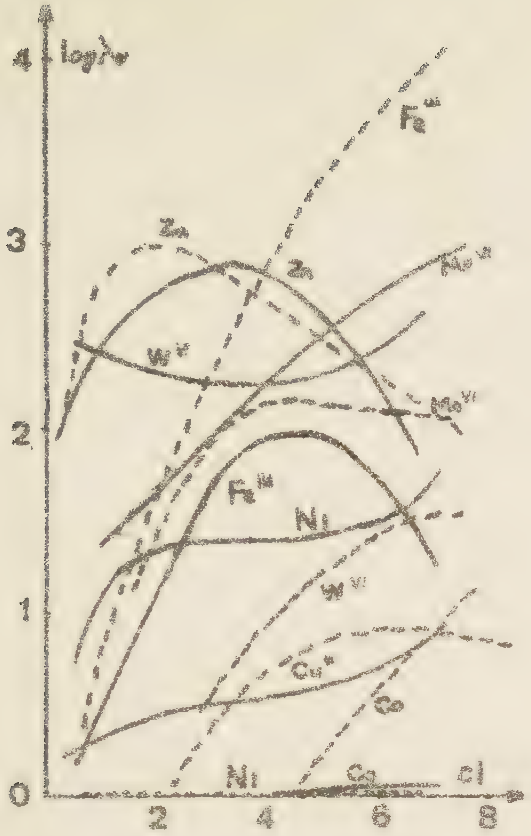


Figure 15

Fixation des éléments sur la résine Dowex 1x8 en milieu HCl (trait discontinu) et en milieu $CoCl_2$ (trait continu) (13)

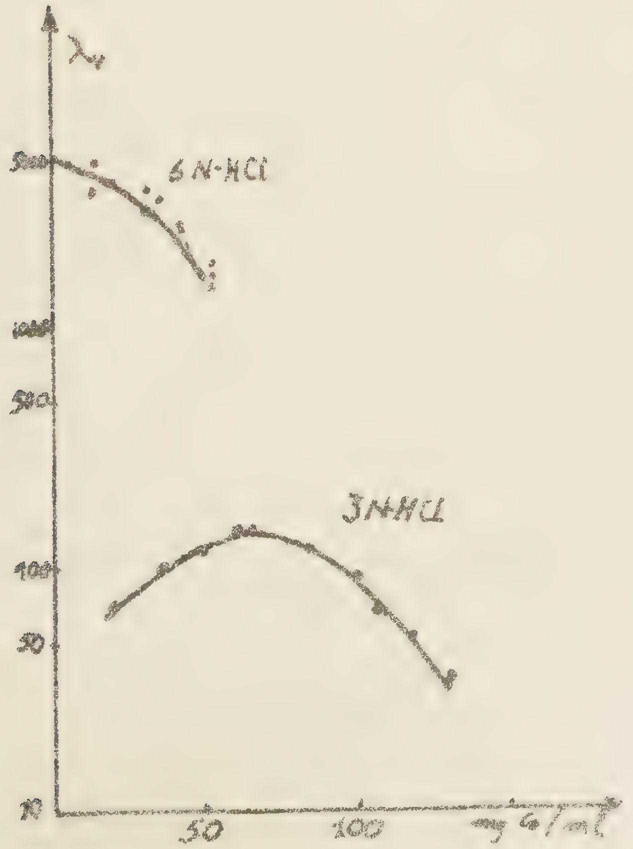


Figure 16

Variation du coefficient de partage de l'impureté Fe(III) en fonction de la normalité en acide HCl et de la concentration en Co(II) (13)

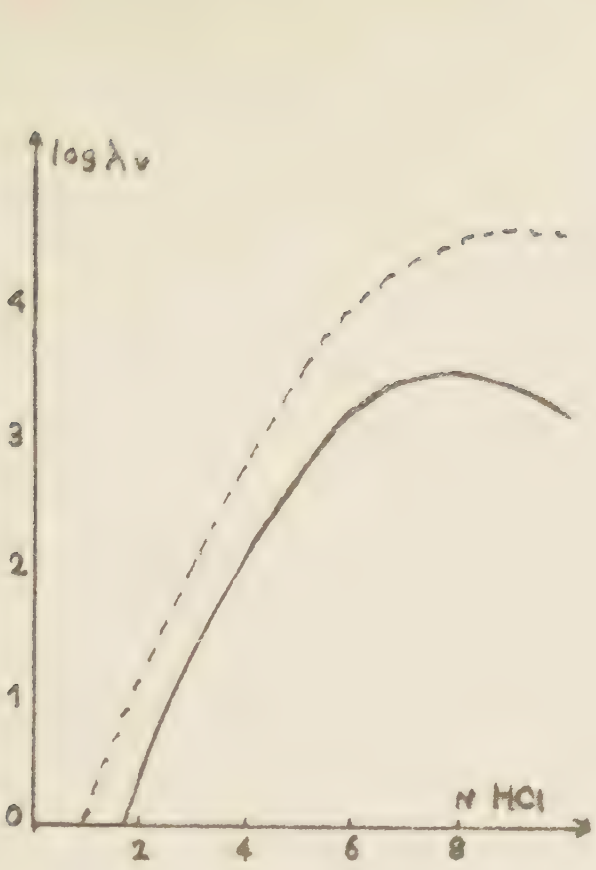


Figure 17

Variation du coefficient de partage de l'impureté Fe(III) dans une solution d'acide HCl pur (trait discontinu) et saturée en $CoCl_2$ (trait continu) en fonction de la normalité en HCl (13)

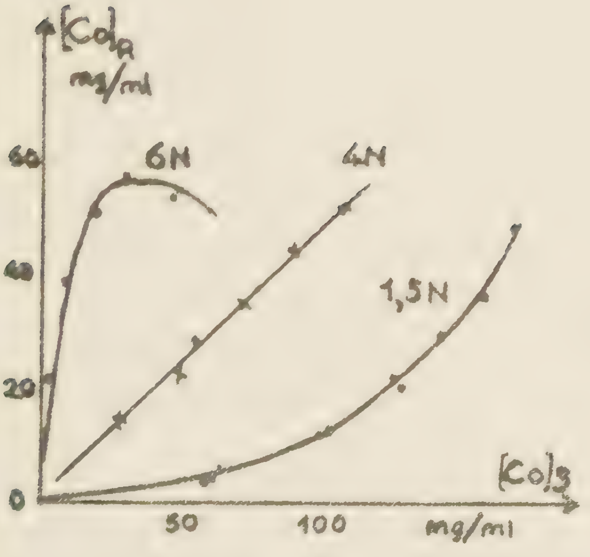


Figure 18

Variation de la quantité de Co(II) adsorbé par la résine Dowex 1x8 (C_R) en fonction de la concentration de Co(II) en solution (C_S) et de l'acidité (13)

- CHAPITRE III -

DEPOT ELECTROLYTIQUE DU COBALT PUR.

A. Obtention du métal à partir de ses sels.

Selon la nature du sel, l'obtention du métal peut être réalisée soit par réduction chimique soit par réduction électrolytique (électrolyse).

1. Réduction chimique des sels.

La réduction chimique des sels est particulièrement utilisée dans la métallurgie des poudres. Du cobalt en poudre a été obtenu par réduction gazeuse sous pression de solutions aqueuses de $Co(NH_3)_n\ SO_4$ (39)(40) et par pyrolyse des formiates ou des oxalates (41). La réduction des oxalates de fer par l'hydrogène a abouti à du fer en poudre (40). Ces poudres ont en général un degré de pureté plus ou moins élevé.

Il faut noter que la fabrication de whiskers ou trichites (monocristaux filiformes) de fer ou de cobalt par réduction par l'hydrogène du chlorure ferreux $FeCl_2$ à 800ºC, ou du bromure de cobalt à 500ºC et 800ºC (43) conduit à des éléments très purs et d'une grande perfection cristalline. Nous avons débuté l'application de cette technique au sel de cobalt, le chloro-purpuréo $Cl_2[(NH_3)_5Co]$, mais nous n'avons pas eu la possibilité matérielle de la mener à terme. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'électrolyse qui permet une élimination sélective des éléments métalliques et dont nous allons rappeler le principe

2. Electrolyse des sels ou réduction électrochimique.

Nous nous bornerons simplement à donner quelques généralités sans nous attarder sur l'aspect théorique des processus

complexes qui accompagnent l'électrolyse. L'électrolyse est souvent utilisée pour l'obtention d'un métal à partir de ses sels. Elle est aussi un moyen de purification : par un choix convenable de certaines variables (concentration, densité de courant, potentiel, température, additions) on arrive plus ou moins à accentuer son caractère sélectif (44)(45)(46)(13).

La technique d'électrolyse est réalisée soit avec une anode soluble (constituée par le métal à déposer) soit avec une anode insoluble (le métal à déposer est en solution dans le bain d'électrolyse). Dans le cas de l'anode soluble, la concentration du métal dans la solution est maintenue constante pendant le dépôt, alors qu'elle est inversement proportionnelle à la quantité de métal déposé dans le cas d'une anode insoluble. C'est dans ce dernier cas que nous nous sommes placés.

2.1. Lois et facteurs de l'électrolyse.

Le rendement de courant (ou rendement cathodique) R est défini comme égal au rapport :

$$R = \frac{\text{Poids de métal déposé réellement}}{\text{Poids de métal qui devrait être déposé d'après la loi de Faraday}}$$

La loi quantitative de Faraday donne le poids de métal déposé en fonction de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse pour un élément métallique donné :

$$P = \frac{A.I.t}{\mathcal{F}.n}$$

P : poids de métal déposé en gramme

A : masse atomique de l'élément déposé

I : intensité de courant exprimé en Ampère

t : temps exprimé en seconde

$\mathcal{F}$: nombre de Faraday égal à 96.494 Coulombs

n : valence du métal à déposer.

Le rendement de courant est fonction de l'intensité, donc de la densité de courant, et du potentiel d'électrolyse. On réalise ainsi une électrolyse à potentiel ou à densité de courant contrôlés.

La température, la concentration du métal de base et celle de ses impuretés, l'acidité, l'addition de corps étrangers et l'agitation sont autant de facteurs qui interviennent dans l'électrolyse en accentuant ou en diminuant à des degrés divers leurs effets sur le rendement, la sélectivité et la qualité du dépôt.

Equilibres de dissolution.	$Hg(II) \rightleftharpoons Hg$	$Cu(II) \rightleftharpoons Cu$	$Pb(II) \rightleftharpoons Pb$	$Sn(II) \rightleftharpoons Sn$	$Ni(II) \rightleftharpoons Ni$	$Co(II) \rightleftharpoons Co$	$Cr(II) \rightleftharpoons Cr$	$Fe(II) \rightleftharpoons Fe$	$Zn(II) \rightleftharpoons Zn$
Potentiels normaux de dissolution en volts	0,79	0,34	-0,13	-0,14	0,23	-0,28	-0,38	-0,44	-0,76
l'électrode de référence est l'électrode à hydrogène									

Tableau 16

2.2. Généralités sur l'électrolyse des sels de cobalt.

De part la position du cobalt dans la série des potentiels normaux de dissolution (tableau 16), l'électrolyse industrielle présente quelques difficultés (dégagement d'hydrogène et domaine de pH d'électrolyse assez restreint). L'électrolyse des sulfates est la plus répandue; elle est pratiquée pour le raffinage du métal (47)(48), pour l'obtention d'un métal de bonne pureté (49) ou à des fins analytiques (50)(51). L'électrolyse des sulfates (52) a fait l'objet d'études relatives à l'influence de certains facteurs. Il a été montré que le rendement croît avec la concentration en métal de base et diminue quand l'acidité augmente (la même constatation a été faite en milieu chlorure (13)); ce rendement diminue quand la densité de courant augmente (53), l'inverse a été observé en milieu chlorure (13). Notons que l'influence des impuretés Cu, Zn sur le rendement et l'aspect du dépôt a connu aussi un début d'étude dans le cas des sulfates (52).

Il arrive souvent que des substances organiques (pyridine par exemple) ou minérales (sels d'ammonium)soient ajoutées à la solution des sels de métal de base dans un but précis : soit pour maintenir la valeur du pH constante (milieu tampon), soit pour augmenter la conductibilité de l'électrolyte, soit pour empêcher la codéposition de certains éléments métalliques indésirables ou enfin obtenir une qualité de dépôt souhaitable.

Dans notre cas nous nous sommes limités à n'utiliser que des chlorures purifiés sans rien ajouter comme nous l'avons exposé dans les chapitres I et II.

B. Dépôt de cobalt électrolytique et contrôles de la pureté.

1. Electrolyse du chlorure de cobalt.

L'électrolyse en milieu chlorure a été utilisée pour préparer du fer pur (45). L'obtention d'un cobalt de haute pureté par cette technique (13)(34)(54) a fait tout récemment l'objet d'une étude plus approfondie. Cette étude a porté sur le comportement des faibles teneurs en impuretés Ni, Cu, Zn en fonction de la densité de courant et de la concentration en métal de base. Il a été montré à ce sujet qu'une électrolyse primaire effectuée à faible densité de courant (2 à 3 A/dm^2) permet d'abaisser sensiblement la teneur des impuretés Ni, Cu dans le cobalt électrolytique obtenu par l'électrolyse principale.La faible acidité et les fortes concentrations en métal de base sont les conditions favorables à un bon rendement.

2. Appareillage et conditions opératoires.

Nous avons utilisé le dispositif de la figure 2. Le bécher contenant la solution de $CoCl_2$ repose dans un cristallisoir à moitié rempli d'huile pour bain marie (température d'ébullition 300ºC) maintenue à 70ºC à l'aide d'un système de régulation (thermomètre à contact et relais électronique)(fig.19). La cathode est une plaquette de cobalt de même degré de pureté que celui qui

sera déposé. L'anode est une plaquette de platine pur. L'alimentation en courant continu est assurée par deux appareils à alimentation stabilisée type Asuil 20.

Par chauffage sous vide réduit, nous avons chassé l'excès d'acide chlorhydrique contenu dans les solutions de $CoCl_2$ purifiées précédemment. Après avoir été ajustées à un pH de 1 (ce qui assure un très bon rendement de courant soit 90% avec une concentration en cobalt de 90 à 100g/l), ces solutions sont prêtes à l'électrolyse. Le pH est maintenu à sa valeur initiale par l'addition en cours d'électrolyse de quelques ml d'une solution d'HCl 0,25N (R.P.).

Nous pratiquons une électrolyse primaire à 2 A/dm^2 en déposant 3% du cobalt contenu dans $CoCl_2$ pour codéposer les impuretés plus nobles que le cobalt (Cu, Au, Hg, As, Pt, Sn, Pb, Mo), suivie d'une électrolyse principale à 10 A/dm^2. Cette dernière prend fin lorsque la concentration en cobalt atteint 25 g/l. La poursuite de l'électrolyse entrainerait une codéposition des éléments métalliques moins nobles que le cobalt (Cr, Fe, Mn, Zn, Ti, Al). Les plaquettes de cobalt utilisées comme cathodes sont décapées à l'acide nitrique concentré puis à l'acide chlorhydrique (9N) à chaud, avant d'être introduites dans la solution de $CoCl_2$ purifiée, et maintenues fixes à l'aide de la vis B (fig. 2). Leur épaisseur est de l'ordre de 0,15mm.

L'agitation est assurée par un barreau magnétique recouvert de téflon. Nous donnerons dans le paragraphe C les résultats obtenus. Auparavant, nous indiquons les contrôles de pureté que nous avons envisagés.

3. Dosage des impuretés résiduelles dans le cobalt.

Nous avons effectué le dosage des impuretés résiduelles dans le cobalt par la méthode d'absorption atomique qui nécessite la mise en solution du cobalt. Cependant nous avons pensé qu'il était nécessaire de compléter cette technique par des analyses effectuées par radioactivation. Cette dernière méthode d'analyse

qui a connu un prodigieux développement depuis les dix dernières années est largement employée pour les dosages des impuretés à l'état de traces dans un grand nombre de matériaux et métaux purs (55). Nous rappelons brièvement le principe de l'analyse par radioactivation.

3.1. Principe.

Le principe est base sur l'identification et la mesure des rayonnements α, β, γ, X, spécifiques de chaque radioisotope formé par réaction nucléaire. A la suite d'une irradiation artificielle aux neutrons thermiques ou rapides(produits dans les réacteurs ou fournis par des générateurs de neutrons) ou de l'irradiation de l'échantillon par des particules chargées ou des photons , on compare l'activité radioactive de l'impureté à doser à celle d'un étalon. La période des radioisotopes, le temps d'irradiation, le temps de comptage, les séparations chimiques, la nature des détecteurs de la radioactivité sont parmi les facteurs les plus importants qui sont pris en considération dans le choix du mode opératoire. Cette méthode d'analyse n'est pas intéressante pour le dosage des fortes teneurs en impuretés. Elle est très sensible, en général, mais la précision est de l'ordre de 10% à 20%.

3.2. Application de la radioactivation aux dosages des impuretés dans le cas du cobalt.

L'activation non destructive, pratiquée au laboratoire d'analyse par activation "Pierre Sue" C.N.R.S. Saclay, utilise un flux de protons d'énergie limitée à 11 MeV. Cette méthode est la seule permettant de doser le fer dans le cobalt sans interférence au niveau des traces.

L'activation du cobalt aux neutrons produit le $^{60}Co^*$ doué d'une très grande activité mais très gênante pour la spectrométrie , alors que l'activation aux protons d'énergie limitée à 11 MeV ne produit que le $^{58}Co^*$ et le $^{59}Ni^*$ radioisotopes dont l'activité n'est pas gênante.

Le dosage des éléments C, O, S, N est possible : il nécessite un échantillon par analyse. On utilise les protons pour le dosage du soufre, les photons de haute énergie pour celui du carbone et de l'azote et les hélions 3 pour déterminer la teneur en oxygène.

4. Intérêt des mesures de résistivité électrique à basse température pour le contrôle de la pureté des métaux.

Un critère physique, largement utilisé, susceptible de nous renseigner sur le degré de pureté global d'un métal est la valeur de sa résistivité électrique à basse température. D'après la loi de Mathiessen (1868), cette résistivité est la somme de deux termes : l'un ρ_i, résistivité idéale est fonction de la température, l'autre ρ_r, résistivité résiduelle, est principalement fonction de la pureté et des défauts physiques du métal. On à :

$$\rho = \rho_i + \rho_r$$

La résistivité idéale est due à la diffusion des électrons par les ondes d'agitation thermique des atomes (phonons). La résistivité résiduelle ρ_r est due à la diffusion des électrons, d'une part par les défauts physiques du métal (macles, dislocations, joints de grains et surtout lacunes et auto-interstitiels), et d'autre part par les impuretés, surtout si elles sont en solution solide.

Aux très basses températures, le terme ρ_i est négligeable du fait d'une agitation thermique des atomes presque nulle.

Après un recuit convenable, on élimine les défauts physiques et ρ_r ne dépend, en très grande partie, que des éléments étrangers (c'est-à-dire de la pureté du métal). On a intérêt à avoir de très basses températures pour que ρ_i soit le plus faible possible. On peut utiliser l'azote liquide (77 K), l'hydrogène liquide (20,3 K) ou l'hélium liquide (4,2 K).

En réalité de nombreux effets compliquent la loi de Mathiessen. Pour éliminer le facteur forme de l'échantillon, on calcule le rapport des résistivités sous la forme :

$$\rho = \frac{\rho \text{ basse température}}{\rho \text{ température ambiante}}$$

Cependant, l'échantillon ne doit pas être trop fin pour éviter une diminution du libre parcours électronique par les surfaces, cet effet étant d'autant plus important que le métal est plus pur (61). D'autre part, des interactions entre défauts réticulaires et phonons peuvent intervenir.

La résistivité à basse température a été utilisée comme critère de pureté pour l'aluminium (56), le cuivre (57), le zirconium (58), le chrome (59), le fer (60), le nickel (61) et le cobalt (13). Des précautions doivent être prises quant à la structure du métal (taille de grain, transformation allotropique,etc...). De plus, dans le cas des trois derniers métaux cités ci-dessus, il s'ajoute un effet dû à leurs propriétés magnétiques. Nous allons maintenant envisager plus particulièrement le cas du cobalt, métal ferromagnétique, présentant une transformation martensitique à 417ºC.

4.1. Contrôle de la pureté du cobalt par mesure de résistivité électrique à basse température.

Peut-on appliquer le critère de la résistivité électrique aux métaux ferro-magnétiques et en particulier au cobalt, sans tenir compte de certains effets inhérents à ses propriétés physiques? Bien que nous possédions peu de renseignements, il nous semble intéressant de mentionner les propriétés magnétiques du cobalt, la nature des impuretés et la structure du cobalt (en particulier le changement de phase), comme facteurs susceptibles de fausser la représentativité de ce critère à partir d'un certain degré de pureté.

1. Influence du ferromagnétisme.

L'influence des propriétés magnétiques sur la résistivité électrique a été confirmée par différents travaux, bien que sur certains points les résultats diffèrent selon l'auteur et la nature du métal. Notons que la plupart des chercheurs se sont intéressés principalement au fer et au nickel.

A la suite des relations de variation de la résistivité du fer et du nickel établies par Kondorsky (62), il a été suggéré par Vonsovski (1948) puis par Liu (63), une diffusion des électrons par les spins magnétiques localisés lors de l'interaction d'échange "s - d".

La mise en cause du férromagnétisme dans la perturbation de la résistivité électrique intervient surtout dans les résultats qui seront tirés de l'étude de la magnéto-résistance (mesure de la résistance d'un échantillon dans un champ magnétique appliqué et parcouru par un courant). Dans cette étude, on observe qu'à la différence des métaux, l'écart (ΔR), dû à l'anisotropie ferromagnétique des valeurs de la résistance (ou de la résistivité) obtenue avec un champ transversal $\perp$ et un champ parallèle // au courant est toujours important, même pour des champs faibles, ce qui conduit à penser que le champ qui agit sur les électrons de conduction est égal au champ externe plus un champ des dipôles internes.

Les anomalies apparues dans l'étude de la magnétorésistance a donné lieu à deux interprétations quelque peu différentes: l'une soutenue par W.A. Reed, E.A. Fawcett (64), Fert (65) et Kronmüller (66) met en cause une diffusion des électrons par les parois de Bloch séparant les domaines ferromagnétiques de Weiss, l'autre défendue par L. Berger et A.R. De Vroomen (67) introduit une influence du champ interne ($B = I_s$) sur la résistivité résiduelle en particulier dans le cas du fer pur. Ces derniers auteurs suggèrent une interaction du champ B avec le courant et pensent que la variation de la résistivité avec un champ externe est le résultat des changements d'orientation de l'aimantation dans les

domaines. Ils proposent que la valeur de la résistivité $\rho(o)$ à champ nul soit donnée par la relation :

$$\rho_{(o)} = kc + \Delta\rho$$

k constante

c concentration en impureté

$\Delta\rho$ augmentation de la résistivité produite par le champ magnétique de chaque domaine.

On voit donc que la relation entre résistivité et concentration des impuretés en solution solide est modifiée par rapport à ce qui se passe dans le cas des métaux non ferromagnétiques. Pour un monocristal de cobalt, d'après Reed et Fawcett (68), un minimum de la courbe de variation de la magnétorésistance $\frac{\rho(H)}{\rho(o)}$ mesurée à 4,2 K, a été observé pour des champs traversaux et faibles ($H < 10$ Kα ,

Cependant dans le cas des mesures effectuées sur le cobalt un champ de 1000 α appliqué à un échantillon de cobalt (U.K) ayant un rapport $\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294\ K}} = 160\ 10^{-4}$ n'a pas modifié la valeur de la résistivité (34).

2. Influence de la nature des impuretés sur la résistivité électrique et sur les propriétés magnétiques.

Il est maintenant connu que la nature et la concentration des impuretés ont une influence certaine sur la résistivité électrique du métal : ainsi la résistivité du zirconium varie différemment selon la présence d'oxygène ou d'azote (69) ; de plus, dans le cas des métaux ferromagnétiques, les impuretés jouent un rôle dans les propriétés magnétiques et l'effet subi par celles-ci se répercute sur la résistivité électrique. Le carbone et l'azote en solution solide interstitielle agissent considérablement sur les propriétés magnétiques du fer (70)(71). Une confirmation de la grande influence des atomes étrangers en insertion même à faible teneur sur le mouvement des parois de Bloch est soutenue

par plusieurs auteurs (72)(73)(74). Dabosi (75) et B. Dubois (76) ont montré que les caractéristiques magnétiques du fer et du nickel subissent une grande variation avec la pureté globale du métal. L'influence de la nature des impuretés dans le cobalt a été observé: ainsi d'après Dubois et Rivier (79) l'augmentation de 1.10^{-6} de l'impureté nickel dans le cobalt pur fait croître le rapport des résistivités $\frac{\rho_{4,2K}}{\rho_{294K}}$, de $(15 \pm 5).10^{-3}$ ce qui est très faible. Nardin (13) avait noté qu'une variation de la teneur en fer de 30.10^{-6} à 70.10^{-6} n'affecte pas la valeur de la résistivité électrique du cobalt à la température de l'hydrogène liquide, mais le fait que l'auteur n'ait pas déterminé la teneur initiale laisse planer une incertitude sur ce résultat obtenu à partir de calculs hypothétiques. Cependant il est très probable que les faibles teneurs en impuretés dont le rayon atomique est très voisin de celui du cobalt (Fe, Ni) ont très peu d'influence sur la résistivité.

Swartz (80) trouve que l'augmentation de la résistivité causée par le carbone dans le cobalt, en solution solide, et exprimée en $\mu\Omega$cm/at% est de :

4,4 à 4,2 K
5,2 à 300 K
0,9 à 1400 K

alors que celle correspondant à la solution solide nickel-carbone est de :

3,3 à 4,2 K et 200 K
1,7 à 650 K
2,6 à 1270 K

Cadeville (81) trouve une augmentation linéaire de la résistivité résiduelle avec la teneur en carbone : 1% atomique en carbone élevé de 6,6 $\mu\Omega$cm la résistivité du cobalt.

L'impureté oxygène aurait également une grande influence sur la résistivité du cobalt (82). Aux effets dûs à la nature des impuretés et aux propriétés magnétiques (facteurs liés entre eux) s'ajoute l'effet de la structure du métal.

3. Effet de la structure du cobalt sur la résistivité électrique à basse température - Influence de la transformation allotropique.

La mesure de la résistivité électrique à basse température, utilisée comme critère de pureté d'un métal bien recuit, suppose que les défauts de structure ont été minimisés. La densité de dislocations est alors de l'ordre de 10^{-6} cm/cm^3, ce qui explique la faible résistivité des Whiskers considérés comme exempts de dislocations. Le refroidissement de l'échantillon de cobalt doit être lent, ce qui évite la présence de lacunes et favorise la décomposition des solutions solides. Toutefois la résistivité électrique reste sensible à un effet de la taille des grains, ceux-ci étant d'autant plus gros que le métal est plus pur.

Dans le cas du cobalt, une transformation allotropique du type martensitique est inévitable vers 400ºC au refroidissement. Cette transformation produit des contraintes qui influencent la résistivité électrique. Basée sur des réactions de dissociation de dislocations, le changement de phase est particulièrement sensible à la taille des cristaux, aussi il est difficile de préciser la proportion des phases en présence au moment de la mesure. Par conséquent la résisitivité électrique est tributaire des défauts réticulaires dûs à cette transformation. De plus le changement de phase cfc $\rightarrow$ hc conduit à une redistribution plus ou moins complète des impuretés en solution, aussi nous donnons dans le tableau 17 les solubilités de quelques éléments dans les deux phases : cette solubilité est plus élevée dans la phase c.f.c. de haute température. Nous verrons plus loin qu'il est particulièrement difficile de composer avec ces problèmes lors d'un traitement thermique.

4. Traitement thermique.

Un autre facteur agissant sur la résistivité est le recuit sur lequel nous reviendrons au chapitre IV. Les paramètres qui interviennent sont la température, la nature de l'atmosphère ou la propreté du vide et bien sûr la vitesse de refroidissement.

Elements alliés	Solubilité maximale at. %		Elements alliés	Solubilité maximale at. %		Elements alliés	Solubilité maximale at. %	
	ε Co	α Co		ε Co	α Co		ε Co	α Co
Cu	9	12	Ge	10	15	Re	t	15
Ag	faible	—	Sn	7	3 ?	Fe	5 - 6	t
Au	—	2,5	V	9	35,2	Ni	5?-20?	t
Be	6,4	12	Nb	7	4,5	Rh	?	t
Zn	f	37,5	Ta	5	4,5	Pd	6	t
B	?	5	P	7	7	Ir	70	t
Al	f	15,5	As	?	6	Pt	40	t
Ga	7?	7?	Sb	4	4,5	Ru	t	17
Ti	8,7	13?	Cr	40	41	Os	t	20
Zr	1,5?	?	Mo	15,5	18,5			
C	f	4,5	W	13,5	17,5			
Si	2	14	Mn	27	t = total			

Tableau 17

Solubilité maximale de quelques éléments pour cent dans les phases ε et α du cobalt. (ε = h.c et α = c.f.c)

D'après ce que nous venons de dire, ce dernier facteur doit jouer un rôle important sur la résistivité. Du choix de ces paramètres dépend l'efficacité d'une purification. Les effets non encore éclaircis que subissent mutuellement les propriétés magnétiques et la résistivité nous incitent à considérer avec une certaine réserve la valeur de la résistivité électrique à basse température en tant que critère de pureté globale du cobalt. Sa représentativité paraît être fonction du degré de pureté du métal.

Nous citons les valeurs de la résistivité électrique d'échantillons polycristallins de cobalt trouvées par quelques auteurs : Gaston Sulpice (81) trouve pour un cobalt de fusion de zone sous hydrogène et hélium le rapport de résistivités suivant :

$$\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294\ K}} = 83.10^{-4}$$

et cite un rapport $\frac{\rho_{20\ K}}{\rho_{293K}} = 160.10^{-4}$ d'un échantillon cobalt de fusion de zone sous ultra vide.

D'autres auteurs (34)(13) ont trouvé pour un cobalt purifié par les techniques d'extraction liquide-liquide et de chromatographie d'échange d'ions, les rapports :

$$\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} = 62.10^{-4} \quad (34)$$

et

$$\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} = 60.10^{-4} \quad (13)$$

Nous serons amenés à comparer ces chiffres à nos propres résultats.

C- Résultats expérimentaux et discussion.

Les premiers essais ont porté sur l'électrolyse d'une solution de $CoCl_2$ n'ayant subi aucune purification préalable, afin de connaître les teneurs des impuretés majeures du cobalt de seconde électrolyse et la qualité du dépôt. Les teneurs des impuretés seront exprimées en 10^{-6}.

1. Electrolyse à potentiel imposé.

Le potentiel imposé lors de l'électrolyse principale est de 0,85V, le courant continu est fourni par un potentiostat Tacussel. L'électrode de référence est une électrode au calomel. Nous avons déposé 3% du poids de cobalt pendant l'électrolyse primaire. Nous portons dans le tableau 18 les résultats de l'analyse par radio-activation effectuée sur le cobalt de seconde électrolyse.

Au cours de l'électrolyse principale, il s'est produit une diffusion du cobalt dans la solution de KCl de l'électrode au calomel. L'utilisation d'un pont Agar-Agar reliant la solution de $CoCl_2$ à l'électrode de référence pour remédier à la diffusion du cobalt n'a pas été concluante, le composé agar-agar s'est dissous dans la solution de $CoCl_2$ causant ainsi une première pollution. Malgré une seconde pollution en Zn que nous avons constatée et dont l'origine reste indéterminée nous pouvons tirer des résultats du tableau 18 les remarques suivantes :

Impuretés	$[Ci]_i$	$[Ci]_{Co}$
Fe	Ø 334	* 278
Ni	Ø 250	* 18
Cu	Ø 11	* $\leq$0,1
Zn	Ø 10,5	* 21
Pb	Ø 12,5	* 12

$[Ci]_i$: teneurs initiales des impuretés

$[Ci]_{Co}$: teneurs des impuretés dans le cobalt de seconde électrolyse.

*: analyse effectuée par radioactivation

Ø: analyse effectuée par absorption atomique.

La purification en cuivre est très efficace ; l'élimination est beaucoup plus efficace pour le nickel que pour le fer, ce qui laisserait croire que le nickel sera plus facile à éliminer par électrolyse. Le plomb dont la teneur reste pratiquement constante, semble se déposer avec le cobalt, sa teneur initiale ne varie pas.

2. Electrolyse à densité de courant contrôlée.

L'acquisition de 2 appareils à alimentation stabilisée fournissant le courant continu a permis de pratiquer une électrolyse à densité de courant contrôlée et de n'introduire aucune électrode de référence dans le solution de $CoCl_2$.

La première solution soumise à l'électrolyse dans les mêmes conditions décrites plus haut est la même que celle utilisée précédemment. L'analyse du cobalt obtenu effectuée à Saclay a porté sur les impuretés Fe, Ni. Les teneurs trouvées sont très voisines de celles figurant sur le tableau 18. Les impuretés Cu, Zn n'ont pas été dosées. Nous avons ensuite soumis à l'électrolyse diverses solutions de $CoCl_2$ (A, B, C) ayant différentes concentrations en impuretés qui seront dosées par la méthode d'absorption atomique avant et après l'électrolyse primaire, puis après l'électrolyse principale et dans le métal pur. Nous rassemblons tous les résultats d'analyse dans les tableaux 19, 20, 21 et 22).

a) Solution A.

La solution A provient d'une dissolution du cobalt U-K. et sera soumise directement à l'électrolyse.

L'analyse est faite par la méthode d'absorption atomique.

Tableau 19

Impuretés	$[Ci]_o$	$[Ci]_1$	$[Ci]_2$	$[Ci]_{Co}$
Fe	87,5	86	102	63
Ni	186,7	187,5	357	15
Cu	9,7	0,7	$<$ 1	1,5
Zn	11	10,5	17,8	2
Pb	13,5	——	——	12,8

$[Ci]_o$ teneur initiale en impuretés (10^{-6}) }
$[Ci]_1$ teneur après électrolyse primaire } dosages des
$[Ci]_2$ teneur après électrolyse principale } solutions.
$[Ci]_{co}$ teneur dans le métal pur (cobalt)

Nous observons que le cuivre se dépose bien pendant l'électrolyse primaire, par contre le nickel et le zinc sont peu éliminés par l'électrolyse primaire mais se déposent très peu lors de l'électrolyse principale.

Le fer est déposé facilement avec le cobalt, ce qui justifie à postériori la purification très poussée en fer que nous avons effectuée (Chapitres I et II). Nous n'avons pas remarqué de pollution en Zn comme dans le cas précédent. L'erreur relative commise sur le dosage des impuretés éliminées et celles restant dans le cobalt électrolytique est en général de 8 à 10%. Dans le cas le plus défavorable, elle ne dépasse pas 20%.

b) Solution B

Cette solution est celle qui a subi une extraction liquide-liquide et 2 passages sur le lit de résine dans les conditions de purification que nous savons ne pas être très efficaces. Les résultats des deux électrolyses effectuées sont portés dans les tableaux 20 et 21.

Impuretés	$[Ci]_o$	$[Ci]_1$	$[Ci]_2$	$[Ci]_{Co}$
Fe	7,2	7	14,7	3,8
Ni	10	9,5	15	5
Cu	1,3	<1	4,4	<1
Zn	1,1	1,2	10	<1

Tableau 20 - premier essai

Impuretés	$[Ci]_o$	$[Ci]_1$	$[Ci]_2$	$[Ci]_{Co}$
Fe	7	6,9	13,8	4
Ni	10	8,5	14	5,8
Cu	1	< 1	3,2	< 1
Zn	2	1,8	10,3	< 1

Tableau 21 - second essai

La reproductibilité des résultats d'analyses est très satisfaisante. La quantité de cuivre non déposée lors de l'électrolyse primaire se retrouve presque entièrement dans la solution finale, ce qui suppose que cet élément se dépose très peu pendant l'électrolyse principale. Notons la bonne purification en fer et en nickel.

c) Solution C.

Il s'agit d'une solution de $CoCl_2$ ayant subi les deux étapes de purification dans ce que nous avons trouvé être les meilleures conditions d'extraction liquide-liquide et de chromatographie d'échange d'ions.

Impuretés	$[Ci]_o$	$[Ci]_1$	$[Ci]_2$	$[Ci]_{Co}$
Fe	5	5,6	13,5	1,9*
Ni	6,5	6,2	15	3,6*
Cu	1,3	< 1	3	< 0,85*
Zn	1,6	1,3	8	< 0,18*
Pb	13,8	——	——	< 0,8*

Tableau 22 -

* résultats d'analyses par radioactivation

Le dosage des impuretés dans le cobalt a été effectué par radio-activation et a porté sur un échantillon ayant été recuit à 1000ºC sous atmosphère d'hydrogène très pur pendant 14 heures.

d) Discussion sur le dépôt électrolytique à intensité imposée.

De ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- les teneurs très faibles en impuretés fer et nickel (tableaux 20, 21 et 22) ne semblent guère avoir été affectées par l'électrolyse primaire, par contre l'électrolyse principale diminue ces teneurs d'environ moitié. Notons que dans le cas des fortes concentrations en nickel (tableau 19) la diminution de la teneur en cette impureté par l'électrolyse principale est importante (elle est ramenée de $186,7.10^{-6}$ à 15.10^{-6}), ce qui prouve que l'efficacité de la purification dépend de la concentration de l'impureté.on ne peut extrapoler le rapport de purification aux faibles teneurs.

- les impuretés cuivre et zinc se déposent en partie lors de l'électrolyse primaire ; le reste se retrouve dans la solution de $CoCl_2$ en fin d'électrolyse. Quant à l'impureté plomb, elle semble se déposer avec le cobalt sans qu'il y ait de variation par rapport à sa teneur initiale.

3. Purification par recuit et contrôles de la pureté du métal obtenu.

Le cobalt électrolytique obtenu est purifié en éléments métalliques mais il est vraisemblablement chargé en gaz (chlore, hydrogène etc...) qui créent des tensions internes dans le dépôt. Il sera donc nécessaire d'effectuer un traitement thermique avant de contrôler la pureté.

1. Teneur en impuretés.

L'électrolyse des solutions de $CoCl_2$ purifiées préalablement par extraction liquide-liquide et chromatographie d'échange

d'ions réalisée dans les conditions décrites dans ce chapitre aboutit à l'obtention d'un cobalt qui devrait être de haute pureté. Le dosage de 29 impuretés a été effectué par la méthode de radioactivation sur un échantillon recuit à 1000ºC sous hydrogène très pur pendant 14 heures. Les teneurs maximales en impuretés sont données sur le tableau 23

Impuretés	$[Ci]_{Co}$	Impuretés	$[Ci]_{Co}$
Fe	1,9	S	≤ 0,9
Ni	3,6	Ti	0,06
Cu	0,85	V	≤ 0,03
Zn	0,18	As	≤ 0,06
Cr	≤0,01	Se	≤ 0,08
Pb	<0,6	Nb	≤0,3
Sr	≤0,01	Mo	<0,07
Ga	<0,06	Ru	<0,03
Ge	<0,02	Pd	<0,25
Zr	≤0,01	Sb	≤0,7
Pt	<0,4	Te	≤0,1
Cd	<0,1	I	≤0,02
Sn	<0,04	Ir	≤ 2
Au	≤0,4	Rh	≤0,025
Tl	≤0,2		

Tableau 23

Le titre déduit de ces éléments est supérieur à 0,999985.

Le dosage par chromatographie en phase gazeuse effectué à Vitry(C.E.C.M. du C.N.R.S.) ,du carbone dans le cobalt U.K n'a pas été concluant. La combustion du cobalt est partielle, probablement à cause de la puissance insuffisante du poste haute fréquence utilisé.

Le carbone a alors été dosé dans le cobalt électrolytique U.K brut par la méthode de radioactivation à Saclay, et on trouve une teneur de $1,4.10^{-6}$. Cette teneur peut s'abaisser à une valeur inférieure à $0,5.10^{-6}$ dans le cobalt de seconde électrolyse.

L'impureté oxygène a été dosée dans un cobalt de seconde électrolyse. Le dosage effectué par Balzers utilise un analyseur équipé d'une cellule à infra-rouge ; la combustion du cobalt est réalisée dans une atmosphère réductrice très pure (creuset de graphite de haute pureté). La teneur trouvée est 1.10^{-6} à $1,5.10^{-6}$.

Nous aurions souhaité connaître les teneurs en impuretés W, Mn, N et surtout le silicium très difficile à doser en absorption atomique. La teneur en azote pourrait être très faible, de part sa faible solubilité dans le cobalt (chapitre IV).

3.2. Valeurs du rapport des résistivités électriques.

Nous portons les valeurs du rapport des résistivités électriques trouvées pour les différentes conditions de recuit dans le tableau 24.

Ces recuits sont effectués au four électrique dans un tube d'alumine. Les échantillons sont portés par une nacelle en cobalt U.K recuite plusieurs fois et posée dans un tube de silice transparente pour éviter le contact nacelle-tube d'alumine. Ces trois échantillons proviennent d'un même lingot de cobalt électrolytique pur. Dans le chapitre IV nous exposerons plus en détails les problèmes de recuit

Conditions de recuit	t 22h, T° 1000°C atm H_2 (N 55)	t 22 H, T° 1100°C atm. H_2 (N 55)	t 37h, T° 1050°C atm H_2 (N 55)
ρ 20,3 K / ρ 294 K	58.10^{-4}	52.10^{-4}	60.10^{-4}
ρ 4,2 K / ρ 294 K			47.10^{-4}*

Tableau 24

* Nous remercions l'équipe du Professeur Lucasson qui a effectué les mesures à l'hélium.

Le résultat important du tableau ci-dessus est la valeur ρ 4,2 K / ρ 294 K = 47.10^{-4}. Excepté les valeurs signalées par Marker (43) $500,10^{-4}$ > ρ4,2 K/ ρ 294 K > 25.10^{-4} dans le cas de Whiskers de cobalt, notre résultat constitue une meilleure valeur que toutes celles que nous avons trouvées dans la bibliographie (y compris les valeurs du rapport ρ20 ,3 K/ ρ 294 K). Toutefois, elle est très proche de R4,2 K/R 273 K = $48,5.10^{-4}$, valeur donnée par Albano et RR. Soden (84). En partant d'un cobalt de même degré de pureté globale que le nôtre ; ces auteurs ont été amenés à fabriquer du cobalt électrolytique en passant par le chlorure de chloropentamine qui permet la séparation du nickel. Finalement les impuretés métalliques sont réduites à $0,05.10^{-4}$% environ mais les teneurs en chlore et en oxygène sont très élevées tandis que la teneur en carbone est de $4,4.10^{-4}$%. Il faut noter que le rapport de résistivité donné ci-dessus est relatif à des monocristaux obtenus après fusion de zone du cobalt électrolytique par bombardement électronique ce qui fausse un peu la représentativité de notre comparaison. Evidemment, nous avons également envisagé d'appliquer la méthode de fusion de zone à notre cobalt en tant que purification ultime, mais auparavant nous présentons quelques aspects micrographiques du métal.

3.3 - Métallographie du cobalt

L'aspect macrographique du dépôt présente une surface bien lisse, dépourvue de toute trace de dendrite; toute occlusion gazeuse a été évitée (fig. 20).

L'aspect micrographique après recuit de 22 h à 1070º C au four électrique sous atmosphère d'hydrogène est illustré par la figure 21. Nous remarquons la finesse des joints de grains en comparaison de ceux du cobalt (U.K.) recuit dans les mêmes conditions (fig. 22).

4. - Discussion

Nous avons obtenu par électrolyse de solution préalablement purifiée un cobalt d'excellente pureté tant du point de vue de l'analyse que de la valeur du rapport (4,2 K/ 294 K.

Les essais d'une purification poussée par une électrolyse primaire à faible densité de courant ont donné des résultats très efficaces, mais susceptibles d'être encore améliorés. Il est très probable que de grandes possibilités restent à explorer dans le domaine de l'électrolyse. Les différents facteurs susceptibles d'apporter une amélioration sensible de purification du cobalt ne sont pas bien connus.

L'application de l'analyse par radioactivation, beaucoup plus sensible au dosage des impuretés, en phase liquide pourrait conduire à des résultats intéressants. Remarquons cependant que les résultats des dosages par la méthode de radioactivation (en phase solide) et par la méthode d'absorption atomique (en phase liquide) sont très voisins et par conséquent très cohérents.

Dans le but d'améliorer la pureté du métal nous avons envisagé d'appliquer la méthode de zone fondue au cobalt électrolytique pur. Nous serons amenés à comparer nos résultats à ceux de Soden et Albano (84) et à revenir sur la validité du critère de résistivité électrique à basse température. La technique de la

zone fondue a été également mise en oeuvre pour le cobalt (U.K) et du cobalt Hoboken. Un essai de fusion au four à plasma a été envisagé.

Ce sont les sujets du prochain chapitre.

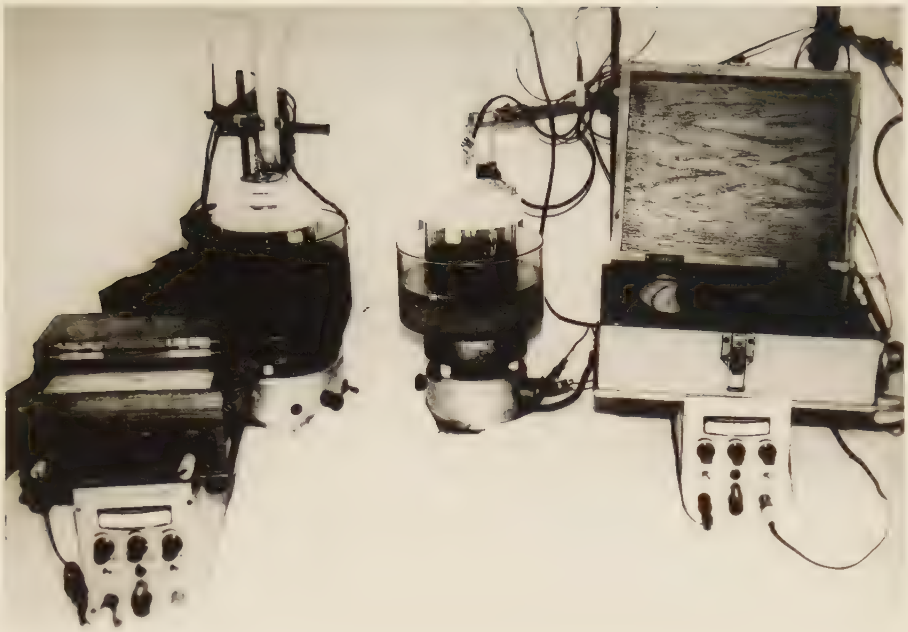


Figure 19

Dispositif d'électrolyse.

Figure 20

Aspect macrographique du cobalt électrolytiqu

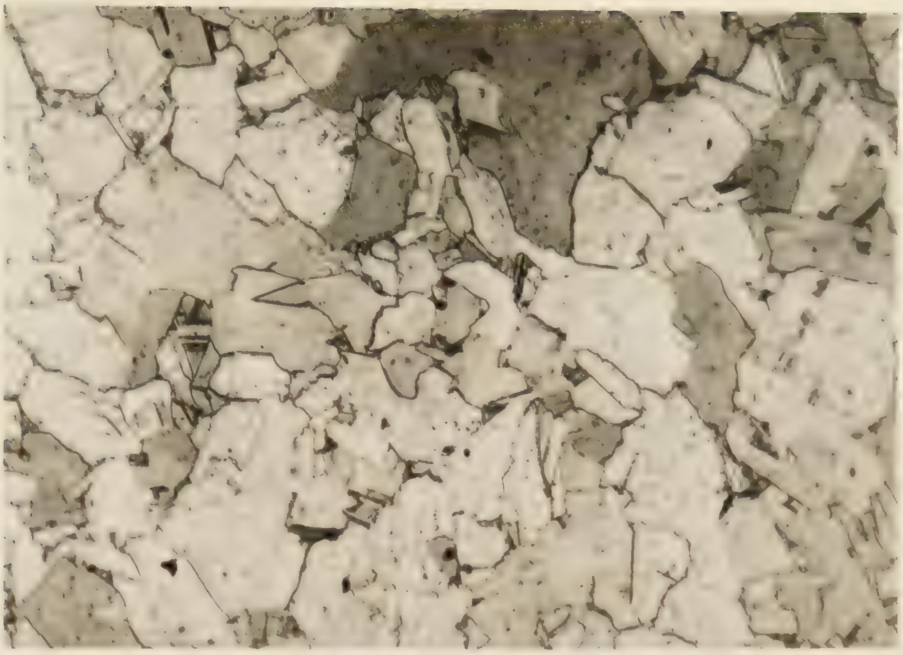


Figure 21

Micrographie du Cobalt (U.K) recuit 22 heures à 1070°C sous hydrogène. Attaque au nital 5% G × 380.

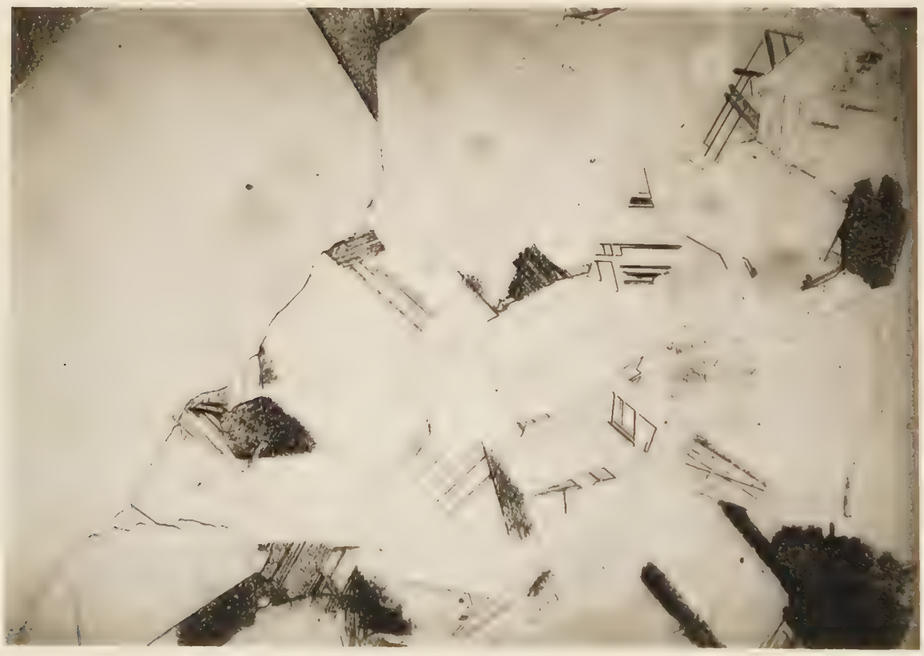


Figure 22

Micrographie du cobalt électrolytique purifié recuit 22 heures à 1070°C sous hydrogène très pur. Attaque au nital 5% G × 380.

- CHAPITRE IV -

PURIFICATION ULTIME DU COBALT.

Le cobalt obtenu par électrolyse peut être considéré comme purifié en impuretés métalliques. Nous nous intéressons alors aux traitements thermiques susceptibles d'éliminer les impuretés métalloïdiques et les défauts de structure. Outre les températures maximales atteintes et les vitesses de refroidissement, les résultats dépendront de la nature de l'atmosphère de recuit. De plus il y a lieu de prendre en compte la transformation allotropique du type martensitique qui fait passer le métal de la structure cubique à faces centrées à haute température à la structure hexagonale compacte à basse température. Cette transformation a fait l'objet de nombreuses études, mais on ne connaît pas bien son influence sur la redistribution des impuretés dans le métal. De plus la transformation est sensible à la taille des grains et les mesures de résistivité électrique à basse température, déjà influencées par les propriétés magnétiques, risquent d'être perturbées par ces nombreux facteurs.

Enfin nous avons voulu également améliorer la purification ultime du métal. Une technique maintenant classique de purification poussée des métaux est la fusion de zone. Il était donc intéressant de traiter quelques nuances de cobalt, et en particulier notre cobalt électrolytique, par plusieurs passages de zone fondue. En plus du drainage inhérent à la méthode, on peut espérer volatiliser certaines impuretés, mais les risques de pollution par le récipient et par l'atmosphère peuvent augmenter.

Nous avons développé ces orientations de recherche dans les deux derniers paragraphes de notre travail.

A. Recuit du cobalt.

Soumettre un métal à un recuit en vue de sa purification, revient à s'intéresser de très près à ses propriétés aux températures auxquelles il est porté. C'est ainsi que nous sommes amenés à nous préoccuper de la transformation allotropique du cobalt.

1. Transformation allotropique du cobalt.

Nous savons que la transformation allotropique du cobalt se traduit par :

$$\text{Co h.c. } (\varepsilon) \underset{390^{\circ}C}{\overset{430^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} \text{ Co, c.f.c. } (\alpha)$$

Ces températures de transformation varient en fonction de la nature des impuretés dans le métal. Ainsi la présence des éléments silicium, tungstène, étain et molybdène élèvent la température de transformation au chauffage alors que celle du titane et de l'aluminium l'abaissent (85) ; il a été aussi observé que la présence de carbone l'abaisse pour des teneurs inférieures à 0,12% en poids.

La phase α (c.f.c.) est stable à haute température, la phase ε (h.c.) est stable à la température ambiante, mais si les grains sont suffisamment petits, la phase c.f.c. peut être maintenue à l'ambiante. La transformation allotropique caractérisée par un changement de structure à basse température dans le cas du cobalt, introduit plus ou moins une modification de la solubilité des impuretés (Chapitre III paragraphe 3) et pose quelques problèmes dans l'étude des propriétés physiques, notamment la détermination de la résistivité électrique de la solution solide cobalt-carbone (86). D'autre part la présence de ces deux phases est affectée par la nature des impuretés qui se trouvent dans le métal; il a été montré que la présence de carbone stabilise la phase cubique à faces centrées et que si la teneur de cette impureté atteint 1,5%, la phase hexagonale disparaît (87).

Comme nous le voyons, la transformation allotropique du cobalt est un facteur plus ou moins perturbateur de l'étude de ses autres propriétés physiques.

2. Solubilité de quelques éléments étrangers.

Nous nous intéressons plus particulièrement à la solubilité des gaz dans le métal solide, mais nous avons également reporté les valeurs des solubilités dans le métal liquide qui seront utiles pour le paragraphe B. La solubilité d'un élément étranger pour un métal donné varie avec la température et est influencée par la présence des autres impuretés même en faible quantités. La connaissance de ces solubilités est un point fondamental pour la purification du métal. Nous nous bornerons à donner les solubilités de quelques éléments dans le cobalt pur, que nous avons relevées dans la bibliographie et indiquer les impuretés qui en modifient les valeurs.

2.1. Solubilité de l'hydrogène.

Elle a été déterminée pour la première fois par SIEVERTS (88) et étudiée ensuite par d'autres auteurs (89)(90)(91)(92). Nous reproduisons sur le tableau 25 les valeurs de la solubilité en fonction de la température. Notons que l'addition des éléments Al, Si, Sn, W, Ta, Mo, Fe (quelques %) dans le cobalt liquide abaisse la solubilité alors que les éléments comme Cr, Nb, Ni, Cu, Mn l'augmentent (91).

Ces résultats comparés à la solubilité de l'hydrogène dans le nickel, ($37,9.10^{-6}$ à 1500ºC, $40,7.10^{-6}$ à 1600ºC (93) et 5.10^{-6} à 923ºC (94) et dans le fer ($24,72.10^{-6}$ à 1600ºC, $21,6.10^{-6}$ à 1500ºC (93) montrent que l'hydrogène est moins soluble dans le cobalt.

	Référence	Température	Solubilité en 10^{-6} en poids.
Cobalt Solide	(88)	700ºC 900ºC 1000ºC	1,3 2,7 4
	(89)	1075ºC	4
	(90)	730ºC 1200ºC	2 5,4
Cobalt liquide	(91)(92) ([illegible]) (89)	1600ºC 1600ºC 1500ºC	20 à 22 21,7 8

Tableau 25

2.2. Solubilité de l'oxygène.

Le diagramme d'équilibre cobalt-oxygène présente un eutectique à 1452ºC avec approximativement 1 at% d'oxygène (95) ; la solubilité de l'oxygène dans le cobalt solide est très faible, elle est plus importante dans le cobalt liquide (tableau 26).

	Référence	Température	Solubilité en 10^{-6}
Cobalt liquide	(96)	1700ºC	5200
	—	1650ºC	3800
	—	1600ºC 1500ºC	2800 2000
Cobalt solide	(97)	1200ºC 600ºC	130 60

Tableau 26

Certains auteurs (97) pensent à l'existence d'une discontinuité de la solubilité vers 875ºC. La solubilité de l'oxygène dans le cobalt solide est plus faible que dans le nickel solide pour lequel elle est de 200.10^{-6} à 600ºC selon Seybolt ; il en est de même pour les métaux liquides (96). Dans le fer la solubilité de l'oxygène est plus faible que dans le cobalt et le nickel aussi bien en phase liquide qu'en phase solide (96).

2.3. Solubilité du soufre.

Le soufre étant un élément qui est susceptible de produire la fragilité du cobalt, il s'avère indispensable de connaître sa solubilité dans ce métal. Hashimoto (98) donne une solubilité en phase solide de 400.10^{-6}, Barbouth (99) a étudié la solubilité limite pour une gamme de températures allant de 950ºC à 1250ºC. Cette solubilité est une fonction croissante de la température et du rapport des pressions partielles P_{H_2S}/P_{H_2} utilisées pour la détermination de la solubilité. Nous rassemblons dans le tableau 27 les valeurs limites des solubilités trouvées pour le cobalt, le fer et le nickel en fonction de la température.

Co, (99)		Fe, (100)		Ni, (101)	
TºC	S(10^{-6})	TºC	S(10^{-5})	TºC	S(10^{-6})
950	33	950	50	900	161
1000	45	100	72	1000	199
1100	105	1100	113	1100	262
1200	176	1200	225		
				1300	500

Tableau 27

Nous remarquons que le soufre est moins soluble dans le cobalt que dans le fer et le nickel. Dans le cobalt que nous avons purifié la teneur en soufre est inférieure à 1.10^{-6}.

2.4. Solubilité du carbone.

Le carbone est un élément important de part les propriétés physiques qu'il confère aux métaux avec lesquels il est associé ; sa solubilité dans le cobalt a attiré l'attention de plusieurs auteurs : Schenck et ses collaborateurs (102) l'ont déterminée pour une gamme de températures allant de 1350ºC à 1700ºC, la courbe de solubilité moyenne permet de situer les valeurs de la solubilité à 2,7% à 1350ºC et à 3,68% en poids à 1700ºC. Ces mêmes auteurs ont observé que les éléments d'addition Te, B, Pd, P, Rh, Au, As, S, Al, Ge, W, Si, Sn, Cu, Ni, à 1600ºC abaissent la solubilité alors que les éléments Ce, Mo, Mn, Fe, V, Cr, Ta, U, l'augmentent. Tout récemment Swart J.C (103) a déterminé la solubilité du carbone dans le cobalt et le nickel pour des températures plus basses. Nous reproduirons sur le tableau 28 les valeurs de cette solubilité S pour les différentes températures; notons que la solubilité dans le nickel est légèrement plus élevée que celle dans le cobalt

Température ºC		845	876	950	1055	1090	1196	1225	1285
S% en poids	Co	0,111	0,147	0,199	0,337	0,458	0,650	0,760	0,861
	Ni		0,176	0,261		0,406			0,634

Tableau 28

Les premiers auteurs cités indiquent que la solubilité limite du carbone décroît dans l'ordre Fe, Co, Ni dans la gamme de températures mentionnées. Nous observerons par contre que la solubilité dans le nickel solide est plus forte que celle du cobalt solide pour les températures inférieures à 1090ºC (tableau 28). Lors de l'étude de la structure électronique du carbone dans le cobalt, Cadville (87) confirme le caractère interstitiel de la solution solide et situe la solubilité limite à 1% at., soit 0,21% en poids.

2.5. Solubilité du silicium.

La solubilité du silicium dans le cobalt a été déterminée avec beaucoup moins de précision ; elle est relativement importante, on l'estime à 12 at% dans le cobalt (α) et 14 at% dans le cobalt (ε) (104).

2.6. Solubilité de l'azote.

D'après Sieverts (105) la solubilité de l'azote est nulle dans le cobalt pur et solide. Il en va de même dans le cobalt pur et liquide d'après Busch et Dodd (106). Cependant Blossey (107) et Averin et ses collaborateurs (108) donnent des valeurs de solubilités situées entre $36{,}5.10^{-6}$ et 42.10^{-6} à 1500ºC et 47.10^{-6} à 1600ºC. La solubilité dans le nickel solide serait aussi très faible.

3. Conditions de recuit et mesures de résistivité.

Tout en dépendant en premier lieu de la température et de son temps de maintien, les résultats de la purification d'un échantillon de métal par recuit varient selon que ce dernier est réalisé sous vide, sous ultra-vide, ou sous atmosphère (réductrice, oxydante ou neutre). Ils dépendent aussi d'un certain nombre d'autres facteurs, la nature du métal et celle de ses impuretés, les transformations allotropiques s'il en existe, la vitesse de refroidissement et les soins qu'on aura pris pour écarter toute pollution, en particulier la préparation de la surface.

La purification par recuit se fait soit par distillation des impuretés dont la tension de vapeur est suffisamment élevée (fig. 23) soit par élimination des molécules formées à la suite d'une réaction chimique des impuretés entre elles ou avec l'atmosphère de recuit. Si un métal contient initialement de l'oxygène, du soufre et du carbone il est très probable qu'un recuit à une température et dans une atmosphère convenables éliminera ces impuretés par réactions chimiques. Il y a lieu de penser que certaines impuretés oxydables comme le silicium peuvent être éliminées par recuit sous atmosphère contrôlée : en effet selon le diagramme

d'Ellingham-Richardson, pour un rapport de pressions partielles P_{H_2}/P_{H_2O}. convenable, à certaines températures, quelques impuretés sont oxydées préférentiellement et viennent à la surface de l'échantillon ; un décapage élimine les oxydes formés.

Certains auteurs (109) ont trouvé que le recuit du cobalt titrant 99,99 8% sous vide pendant 6 heures à 1200ºC donne la meilleure valeur du rapport des résistivités $\rho_{He} = \frac{\rho_{4,2\ K}}{\rho_{293\ K}} = 63.10^{-4}$. D'autres auteurs (110)(111)(59) travaillant sur d'autres métaux ont choisi le recuit sous hydrogène.

Nous avons appliqué au cobalt différents recuits, sous vide, sous argon, sous hydrogène, sous ultra-vide et sous atmosphère contrôlée.

3.1. Influence de l'atmosphère de recuit.

Les plaquettes rectangulaires de cobalt de 5 à 6cm de long et de 2 à 4mm d'épaisseur destinées au recuit reposent sur les deux extrémités d'une nacelle en cobalt (U.K) ayant subi préalablement une série de recuits sous hydrogène à 1100ºC pendant 22h.

a) Recuit sous vide.

Avant de soumettre le cobalt de haute pureté à un recuit sous vide de 5.10^{-5} Torr, nous avons préféré tout d'abord appliquer ce recuit au cobalt (U.K) afin de contrôler son efficacité en mesurant le rapport de résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante des échantillons de cobalt électrolytique avant et après recuit. Le vide secondaire est réalisé dans un tube en silice sur lequel repose la nacelle portant l'échantillon. Le chauffage est obtenu par un four électrique ; pour la mesure des témpératures dans le four électrique nous utilisons des thermocouples platine-platine rhodié. Nous rassemblons nos résultats sur le tableau 29.

Conditions de recuit	$\rho_H = \frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} \cdot 10^{-4}$ cobalt électrolytique brut.	$\rho_H = \frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} \cdot 10^{-4}$ Après recuit.
4 heures à 935ºC refroidissement au four.	135	176,7
20 heures à 935ºC refroidissement au four.	161	506,5
4 heures à 935ºC + trempe à température ambiante.	140	187,6

Tableau 29

Ces résultats nous révèlent que nous ne sommes pas dans les bonnes conditions de recuit, l'augmentation du rapport des résistivités est problablement l' effet d'une pollution provenant du tube de silice, du mauvais fonctionnement de la pompe secondaire, ou d'une autre cause non déterminée. Nous allons maintenant effectuer des recuits sous argon puis sous hydrogène.

3.2. Recuit sous argon et sous hydrogène.

Nous avons choisi deux échantillons de métal provenant d'une électrolyse à potentiel imposé d'une solution purifiée par extraction liquide-liquide et par chromatographie d'échange d'ions. L'un a été soumis à un recuit sous argon, l'autre à un recuit sous hydrogène très pur. Les valeurs du rapport des résistivités électriques mesurées à l'hydrogène liquide et à l'ambiante figurent sur la tableau 30. A titre de comparaison nous avons recuit un échantillon de cobalt U.K sous hydrogène.

Echantillon nº	Conditions de recuit	$\rho_H = \frac{\rho 20,3K}{\rho 294 K} \times 10^{-4}$
1	Brut d'électrolyse	423
2	Brut d'électrolyse	408
1 premier recuit	Sous argon U 1000ºC 22 heures	105 ± 1,5
2	Sous hydrogène purifié 1000ºC - 22 heures	82,4 ± 0,9
1 second recuit	Sous hydrogène purifié.1000ºC - 22 heures	110
U.K	1000ºC - 22 heures sous hydrogène.	120

Tableau 30

Ces résultats nous montrent que le recuit sous argon est moins efficace que le recuit sous hydrogène, probablement à cause de la présence d'oxygène. Le recuit sous argon, destiné à produire une légère oxydation pour ramener les impuretés facilement oxydables à la surface a été suivi d'un recuit sous hydrogène pour extraire l'oxygène dissous, après avoir décapé l'échantillon à l'acide chlorhydrique. L'exploitation de cette idée n'a pas été concluante. Nous remarquons que le cobalt U.K recuit à 1000ºC pendant 22 heures a une valeur du rapport :

$$\frac{\rho\, 20,3\ K}{\rho\, 294\ K} = 120.10^{-4}$$

Il nous a semblé plus intéressant de poursuivre les recuits d'abord sous hydrogène, sous ultra-vide et sous atmosphère contrôlée.

3.3. Recuit sous hydrogène très pur(N 55) du cobalt électrolytique élaboré dans nos meilleures conditions de purification.

Les recuits sous hydrogène appliqués aux échantillons de cobalt de différentes nuances se sont révélés les plus efficaces. Nous avons classé dans le tableau 31 les valeurs du rapport des résistivités trouvées avec ces conditions de recuit.

Origine du Cobalt	Conditions de recuit : - échantillons sur nacelle de cobalt - nacelles posées sur tube de silice - tube de silice sur tube d'alumine - refroidissement au four.		$\frac{\rho\, 20,3\ K}{\rho\, 294\ K} \cdot 10^{-4}$
Cobalt électrolytique très pur en éléments métalliques	Durée	Température	
	22h	1000°C	58
	22h	1050°C	61,5
	37h	1050°C	60
	4h	1100°C	67,5
	22h	1100°C	52
	sans tube de silice		
	22h	1000°C	65,5
	22h	1100°C	62,5

Tableau 31

Ces recuits sont effectués au four électrique avec une vitesse moyenne de refroidissement de :

16°C/mn entre 1100°C et 900°C

7,5°C/mn entre 900°C et 450°C

3,3°C/mn entre 450°C et 250°C.

La plus faible valeur de ce rapport est obtenue pour un recuit de 22 heures à 1100ºC avec le tube de silice transparente. Les recuits effectués dans le tube d'alumine en utilisant simplement la nacelle portant l'échantillon n'ont pas permis par la suite d'atteindre une valeur plus basse que 60.10^{-4}. Une pollution par le tube d'alumine n'est pas impossible d'autant plus que nous ne connaissons pas le degré de pureté de ce matériau. Nous avons remarqué cependant qu'au delà de 1000ºC le tube de silice est altéré (dévitrifié) et ceci doit entraîner une pollution (la même remarque a été faite lors de la purification du chrome (59). Dans le cas du nickel on a observé une pollution par le tube de silice (20) vers 600ºC. Si le rapport des résistivités semble diminuer avec le temps de recuit, il ne faut cependant pas oublier qu'une durée trop prolongée augmente les risques de pollution. D'autre part si une température élevée (tº >1100ºC) favorise une purification par distillation, elle augmente en même temps la solubilité de certaines impuretés qui risquent de ne pas être chassées au refroidissement ; d'où l'intérêt de veiller à la propreté et à la nature des installations utilisées.

Les recuits effectués au four de poste haute fréquence (P.H.F) en nacelle refroidie permettent d'obtenir de haute température sans risque de pollution par le tube de silice mais la pollution par la nacelle (cuivre) est souvent présente, comme nous le montre l'analyse du cobalt de fusion de zone que nous présenterons plus loin.

Les recuits que nous avons exécutés au P.H.F. à différentes températures mesurées à l'aide d'un pyromètre optique avec une durée de refroidissement de 2 à 4 heures n'ont pas été concluants dans le cas du cobalt de haute pureté. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 32.

Origine du Cobalt	Conditions de recuit sur nacelle de cuivre refroidie		$\rho_H = \frac{\rho_{20,3\ K}}{\rho_{294\ K}}\ 10^{-4}$
Cobalt U.K ρ_H initiale = 158,8	4 heures - 1200ºC		115
Cobalt électrolytique purifié en éléments métalliques.	échantillons		
	1 1er recuit	8 heures-1200ºC	78
	2	2 heures-1200ºC	74
	1 second recuit	22 heures-1050ºC au four électrique avec refroidissement au four	60

Tableau 32

Il faut cependant noter qu'un second recuit des échantillons 1 et 2 au four électrique ramène la valeur de résistivité ρ_H aux environs de 60.10^{-4}. Il semble que les conditions du refroidissement et le gradient de température créé par le contact nacelle refroidie-échantillon de cobalt sont parmi les facteurs auxquels on peut attribuer une influence sur les résultats de résistivité. Nous avons observé des phénomènes de striation dans les échantillons de cobalt électrolytique pur recuits pendant 8 heures et plus vers 1200ºC. Nous présentons sur les (fig. 24 et 25) l'aspect micrographique de ces échantillons.

Cette striation (ou facetting) est le début d'une oxydation (112); on a montré que l'oxydation pouvait extraire sous forme d'oxydes les métaux plus oxydables que le cobalt : ceci ne semble pas être le cas et on aurait plutôt une influence de l'oxygène sur la résistivité. Il n'est pas sûr que les impuretés C, Si, soient totalement éliminées : nous savons cependant que la teneur en carbone dans le cobalt électrolytique est faible

mais celle en silicium n'a pas été déterminée.

3.4. Recuit sous ultra vide.

Nous avons soumis trois nuances de cobalt au recuit sous ultra vide (10^{-8} Torr) vers 600 à 800ºC. Seul Co (JK) a subi une diminution de résistivité électrique, la valeur du rapport $\rho_H = \rho 20,3K/\rho 294K$ passe de 115 à 105.10^{-4}, alors que les 2 échantillons dont la valeur initiale du rapport $\rho 20,3K/\rho 294K$ est respectivement 82.10^{-4} et 65.10^{-4} n'ont subi aucune baisse notable du rapport des résistivités. Nous pouvons conclure que ces deux derniers échantillons contiennent très peu d'impuretés qui s'éliminent bien sous vide et qui ont une influence non négligeable sur la résistivité électrique.

3.5. Essai de recuit sous atmosphère contrôlée.

Nous avons soumis un échantillon de cobalt dont le rapport de résistivité $\rho 20,3K/\rho 294K$ est égal à 84.10^{-4} à un recuit sous atmosphère pH_2/pH_2O contrôlée à 1100ºC pendant 12 heures, mais nous avons obtenu une augmentation de cette valeur ($\rho'_H = 95.10^{-4}$). Il faut noter que cet échantillon a été trempé à partir de 1100ºC dans le but d'éviter son oxydation au cours d'un refroidissement lent. Le même échantillon recuit sous hydrogène et refroidi au four électrique donne une valeur du rapport des résistivités ρ'_H égale à celle de départ. La figure 26 représente l'aspect micrographique de l'échantillon trempé, nous remarquons la présence de stries dues à l'oxydation.

3.6. Cycle de recuits sous hydrogène autour de la température de transformation.

Nous avons essayé d'étudier l'effet de 10 cycles autour de la température de transformation allotropique (entre 600ºC et 200ºC) sur la résistivité électrique. Un échantillon de cobalt pur brut d'électrolyse et recuit, ayant un rapport de

résistivité $\rho_{20\,K}/\rho_{294\,K} = 68.10^{-4}$ voit ce rapport augmenter jusqu'à 95.10^{-4}, l'observation micrographique est illustrée par la figure 27. Un recuit ultérieur à 1100ºC sous hydrogène (N 55) en tube d'alumine ne diminue pas sensiblement cette valeur.

Finalement, malgré les renseignements qu'apporte l'ensemble de nos expériences nous n'avons pas déterminé de façon sûre des conditions optimales qui conduiraient à une valeur minimale du rapport des résistivités électriques, ce que nous serions en droit d'attendre d'après les résultats analytiques. D'un autre point de vue, nous ne savons pas si la transformation de phase, la taille des grains et les propriétés magnétiques du cobalt n'influencent pas plus la résistivité électrique que les éléments étrangers résiduels à partir d'un certain degré de pureté. Nous avons tout de même tenté une purification ultime.

B. Traitement du cobalt par fusion de zone.

Après avoir cherché à réduire la teneur en fer et nickel dans le cobalt à sa plus faible valeur en phase liquide, nous nous sommes proposés de soumettre le cobalt électrolytique obtenu à une purification par la méthode de fusion de zone qui est, rappelons-le, inefficace pour l'élimination des deux impuretés citées. Cette méthode est devenue classique et a été appliquée déjà à un grand nombre de métaux et corps organiques. Nous nous contenterons de rappeler ici le principe et le mode opératoire utilisé.

1. Principe et définition.

La méthode de zone fondue appliquée à la purification des corps purs consiste à déplacer dans un même sens et à une vitesse déterminée (généralement quelques cm/heure) une zone fondue de largeur l d'une extrémité à l'autre d'un barreau du corps à purifier.

Cette méthode est basée sur la différence de solubilité d'une impureté B dans un corps A pur à l'état solide et à l'état liquide.

Cette différence de solubilité est responsable d'une redistribution des impuretés dans le barreau et est caractérisée par un coefficient de partage (ou coefficient de distribution) qui est égal au rapport de la concentration C_s de l'impureté B dans le solide A qui se dépose sur celle C_1 du liquide au cours du déplacement du barreau :

$$K = \frac{C_s}{C_1}$$

Sur la figure 28 illustrant le diagramme d'équilibre A-B nous voyons que pour une concentration initiale x en B (points C_3 et C_1 de la figure) le premier cristal qui se forme au refroidissement après fusion (point C_1 de la figure) aura une concentration en B de $kC_1 = y$ (point C_2 de la figure) différente de x. Un second passage de fusion de zone fait passer la concentration de B de kC_1 à z (point C_4 de la figure). Trois cas peuvent se produire :

a) $k < 1$

Le métal qui se dépose est moins riche en impureté B que le métal initial, l'impureté B migre dans le même sens que le déplacement de la zone fondue (impureté directe qui abaisse le point de fusion).

b) $k > 1$

Le métal qui se dépose est plus riche en B, l'impureté migre dans le sens opposé au déplacement de la zone fondue (impureté inverse qui fait augmenter le point de fusion).

c) $K \simeq 1$ ou indéterminé

Le métal qui se dépose garde pratiquement la même concentration en impureté B que celle du métal de départ; c'est la condition la plus défavorable à la purification (cas des impuretés fer, nickel dans le cobalt); c'est la raison pour laquelle nous nous sommes acharnés à retirer ces deux impuretés par d'autres techniques (chapitres I, II et III).

La purification est d'autant plus aisée que la valeur de K est très différente de 1 et dépend de la largeur l de la zone fondue, de la vitesse de déplacement de cette dernière, et du nombre de passages. Les cas a) et b) sont illustrés respectivement par les figures 29 et 30.

Nous donnons ci-dessous les valeurs de k, tirées des diagrammes d'équilibre des différents élements dans le cobalt (104)(113) :

k <1	Be	C	Na	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Zn	Ge
	0,33	0,4	0,23	0,5	0,4	0,5	0,7	0,5	0,28	0,59	0,1
	As	Zr	Mo	Pd	Sb	Ba	Ta	W	Ir	Rn	Nb
	0,2	0,2	0,5	0,5	0,2	0,08	0,17	0,43	0,2	0,5	0,25

k ≃ 1	Fe	1

k > 1	Re	As	P
	3	1,75	1,4

K ind	Ni	H	O	S	Pb	N

2. Appareillage et conditions opératoires.

2.1. Appareillage.

La fusion du métal est obtenue par un chauffage inductif à l'aide d'une self à trois spires (largeur 3cm) maintenue fixe et relié à un poste haute fréquence (puissance 25 kW, 0,5 MHZ).

Une nacelle en cuivre destinée à contenir le métal à purifier est portée par un chariot tiré par un moteur électrique à une vitesse constante 2,7cm/h et placée dans un tube de Vycor transparent (80% de silice) muni à ses extrémités par deux joints Wilson assurant l'étanchéité de l'enceinte dans laquelle est envoyé un gaz aussi pur que possible. L'inductance et la nacelle en cuivre sont refroidies par une circulation d'eau (figure 31).

2.2. Mode opératoire.

Lors de nos premières expériences sur la fusion du cobalt sous atmosphère, nous avons observé que l'hydrogène, ayant une solubilité et une conductivité thermique plus marquées, présente certains inconvénients du fait qu'il se produit des soufflure dans le métal créant ainsi des projections de cobalt ("rochage") qui peuvent percer le tube de Vycor et provoquer une pollution. Une première fusion sous argon des échantillons de cobalt permet d'élaborer aisément un barreau destiné à la fusion de zone. Ce barreau pesant 100 à 110g a une longueur de 21 à 22cm et un diamètre de 1cm environ (figure 32).

3. Résultats

Nous nous sommes proposés de soumettre à la purification par fusion de zone trois nuances de cobalt.

3.1. Traitement du cobalt d'origine Kuhlmann (U.K).

La purification du cobalt (U.K) par la méthode de fusion de zone en fonction du nombre de passages a fait l'objet d'un travail effectué dans notre laboratoire par Hervé Auzas.

Les échantillons provenant du barreau de cobalt qui a subi la zone fondue ont été éliminés à froid plusieurs fois après chaque recuit sous hydrogène U pendant 2 heures à 1000ºC, et recuit une deuxième fois pour leur dégazage sous vide 10^{-4} Torr à 950ºC pendant 3 heures avant d'être soumis à des mesures de résistivité électrique. Nous résumons les résultats dans le tableau 33.

Les chiffres après "tête" et "queue" désignent le nombre de passages de zone fondue.

Echantillons	Tête 0	Tête 4	Tête 6	Queue 4	Queue 6
taux de laminage $\frac{e_0 - e}{e_0}$ %	87	91	75	74	68
$\rho_r = \frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} . 10^{-4}$	537	393	507	947	1010

Tableau 33

Les valeurs élevées de la résistivité électrique s'expliqueraient par une pollution causée soit par un mauvais fonctionnement de la pompe à vide au cours du recuit, soit par le tube de silice. Cette pollution, nous l'avons déjà observée précédemment tableau 2. Il nous est difficile d'attribuer cette pollution aux laminages, puisque la valeur de la résistivité électrique d'une éprouvette de cobalt de seconde électrolyse laminée à froid (chapitre III) écarte l'idée d'une pollution aussi importante.

Nous remarquons néanmoins que le barreau a bien subi une purification croissante de la tête vers la queue comme le laisserait croire le sens de migration de la majorité des impuretés ($k < 1$).

Les études effectuées sur la fusion de zone ont porté sur les métaux d'une pureté dépassant 99,9%. C'est de la pureté initiale que dépend en partie l'efficacité de la zone fondue. Or le cobalt U.K dont nous avons donné les teneurs en quelques impuretés, titre 99,7% d'après le fournisseur. Le second barreau qui sera soumis à la purification par la même technique est un cobalt en poudre Hoboken beaucoup plus pur que le cobalt U.K cependant par mesure de précautions, les recuits sous vide seront écartés dans la suite.

3.2. Traitement du cobalt d'origine Hoboken (H).

Le barreau a été élaboré par J.M. Marioton, à partir du cobalt en poudre titrant d'après le fournisseur 99,9%. Les teneurs des impuretés fournies par le fabricant et celles que donne le dosage par la méthode d'absorption atomique figurent sur le tableau 34.

Eléments impuretés	Fe	Ni	Cu	Zn	Si
$[Ci]_o$ en 10^{-6} du fabricant	$\leqslant 1$	$\leqslant 1$	$\leqslant 1$	$\leqslant 1$	$\leqslant 5$
$[Ci]_o$ en 10^{-6} teneurs trouvées	58	42	5	3	

Tableau 34

Notre analyse n'est pas aussi optimiste que celle donnée par le fournisseur.

Des mesures de résistivité électrique ont été faites sur des éprouvettes corps et tête du barreau après fusion de zone et après recuit sous hydrogène (tableau 35).

	$\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294\ K}} \cdot 10^{-4}$	
	QUEUE	CORPS
Eprouvette après 5 passages de fusion de zone.	71	[illegible]
Eprouvette recuite 1000ºC-14 heures dans un tube d'alumine avec refroidissement au four électrique.	69	64,5

Tableau 35

Nous remarquons que le recuit dans le four électrique abaisse sensiblement la valeur du rapport de résistivités $\rho_{20,3K} / \rho_{294K}$ et que l'effet conjugué du refroidissement rapide et du contact cobalt-nacelle de cuivre refroidie est probablement la cause de la différence des valeurs de la résistivité électrique trouvée après fusion de zone et après recuit ; nous avons observé une différence des valeurs sur les échantillons de cobalt de fusion de zone recuit au four (P.H.F) et au four électrique. Si la queue du barreau semble être plus pure que le corps après fusion de zone, c'est l'inverse après recuit au four électrique ; cette supposition nous amène à conclure que la tête serait plus pure encore et c'est ce que nous avons constaté sur le barreau de cobalt purifié dans notre laboratoire et ayant subi 4 passages de fusion de zone (voir plus loin).

A ces résultats il faut noter que le dosage des éléments Fe, Ni, dans la pellicule formée sur le tube de silice lors d'un passage de fusion de zone a mis en évidence une purification par distillation en fer et nickel (tableau 36).

Rapport cobalt/impuretés	Co/Fe	[Fe] en 10^{-6}	Co/Ni	[Ni] en 10^{-6}
Après 2 passages de F.Z.	2000	500	4000	250
Après 4 passages de F.Z.	$<$1000	$<$1000	$<$1000	$<$ 1000

Tableau 36

Les résultats de ce tableau laissent penser qu'on aura une meilleure purification en fer. Nous constatons que l'élimination du fer et du nickel par distillation est plus importante que les premiers passages et qu'elle devient de plus en plus faible avec l'augmentation de ces derniers. Il semble qu'on atteint vite un seuil pour lequel l'élimination de ces impuretés devient insignifiante devant l'importance de poids de cobalt distillé. Ces résultats inattendus, vu les tensions de vapeur du fer et du nickel très voisines de celle du cobalt (figure 23)

peuvent s'expliquer par l'affectation d'un coefficient d'activité thermodynamique à chaque impureté dans des conditions déterminées.

Cette purification par distillation est confirmée par les résultats du dosage (par absorption atomique) des impuretés le long du barreau de fusion de zone (tableau 37).

distance x cm / Impuretés en 10^{-6}	0	5	13	21	Teneur initiale
Fe	45	39	49	45	58
Fe % éliminé	22	34	15	22	////
Ni	20	20	20	18	42
Ni % éliminé	52	52	52	57	////

Tableau 37

Les résultats des tableaux 36 et 37 présentent une anomalie ; nous nous attendions d'après le tableau (36) à une meilleure purification en fer, or le tableau (37) indique que l'élimination du nickel a été plus importante puisque sa teneur a diminué environ de moitié. Nous attribuons cette anomalie aux erreurs commises sur le dosage du fer qui nécessite de sérieuses précautions ou à une pollution due à un ennui de soudure de la nacelle survenu en cours de manipulation. Il semble donc que le nickel distille légèrement plus que le fer dont la tension de vapeur est légèrement inférieure à celle du nickel.

L'application de la zone fondue au cobalt Hoboken a apporté une purification incontestable qui fait diminuer le rapport $\rho_{II} = \rho_{20,3K}/\rho_{294K}$ de 110.10^{-4} à $71\ 10^{-4}$ et confirme, d'après nos analyses, la difficulté d'éliminer les impuretés fer, nickel par cette méthode.

Le recuit de purification destiné aussi à éliminer les défauts physiques a été d'un apport presque équivalent pour deux éprouvettes de cobalt (queue et corps, tableau 35) sur le plan de la résistivité électrique, ce qui rejoint un peu l'exposé que nous avons fait au chapitre III sur la représentativité de la résistivité électrique à basse température comme critère de pureté.

3.3. Traitement du cobalt électrolytique précédemment purifié.

Afin d'éviter une pollution par la nacelle en cuivre refroidie, nous avons pensé à un cobaltage de cette nacelle en déposant électrolytiquement une couche de cobalt très pur à partir d'une solution de $CoCl_2$. Malheureusement il ne nous a pas été possible matériellement d'effectuer ce travail.

Les chercheurs ayant déjà utilisé la nacelle de cuivre refroidie ont en général observé une très faible pollution en cuivre qui est susceptible d'être éliminé par recuit à haute température.

Après avoir élaboré un barreau (poids 100g, longueur 22cm) à partir des échantillons de cobalt électrolytique sous atmosphère d'argon très pur, nous lui avons fait subir 4 passages de fusion de zone avec une vitesse de 2,7cm par heure sous atmosphère d'hydrogène très pur (N 55).

1. Mesure de la résistivité électrique avant et après recuit.

Nous avons effectué des mesures de résistivité électrique en trois endroits le long du barreau non recuit, après fusion de zone. Après quoi nous avons découpé à la tronçonneuse des éprouvettes que nous avons soumises à un recuit sous hydrogène très pur (N55). Les valeurs du rapport de résistivités électriques sont portées sur le tableau 38.

		Tête	Corps	Queue
	longueur en cm	6,5	9,5	6
$\rho_H = \frac{\rho_{20,3\ K}}{\rho_{294\ K}}\ 10^{-4}$	barreau sans recuit	71	74	80
	éprouvettes recuites à 1070ºC 22h sous H_2	57	65,5	71

Tableau 38

Nous observons ici que la tête présente la plus faible valeur, ce qui va dans le sens de ce que nous attendions (la majeure partie des impurétés migrent vers la queue).

Quelques éprouvettes de ce cobalt de fusion de zone, recuites à 1200ºC sous hydrogène (N55) au poste haute fréquence pendant 4, 8 et 22 heures et refroidies en 2 et 4 heures ont donné des valeurs du rapport de résistivités électriques très voisines de celles du barreau de zone fondue. D'autre part, nous avons observé sur certaines éprouvettes le phénomène de striation rencontré précédemment.

A priori, nous ne pouvons pas affirmer que la fusion de zone appliquée au cobalt précédemment purifié soit d'un apport très positif si l'on juge d'après la valeur de la résistivité électrique comparée à celle obtenue par un simple recuit de ce cobalt. Nous serons plutôt tentés de dire qu'un recuit vers 1100ºC sous hydrogène pendant 22 heures conduit à la plus grande diminution de la résistivité électrique à basse température. La nature des impuretés et la température de recuit ne sont probablement pas étrangères à ce résultat. Il faut noter que, très souvent, une éprouvette recuite deux fois dans les mêmes conditions présente une augmentation de sa résistivité électrique ρ_H de 5.10^{-4} à 10.10^{-4} unités si cette résistivité ρ_H a une valeur initiale située entre 50 et 60.10^{-4}.

2. Résultats analytiques relatifs au cobalt de zone fondue.

L'analyse des impuretés du cobalt de zone fondue (tableau 39) non recuit, par radioactivation nous révèle que la teneur du nickel est tombée de $3,6.10^{-6}$ à une valeur inférieure à $0,32.10^{-6}$ (en tête et queue du barreau), ce qui confirme l'élimination de cette impureté par distillation dans le cas des faibles teneurs. Elle nous indique d'autre part la présence d'une pollution qui a entraîné une légère augmentation de la teneur en fer ($1,9.10^{-6}$ à $4,9.10^{-6}$) et qui a introduit du cuivre ($3,2.10^{-6}$) (provenant probablement de la nacelle) et du platine (5.10^{-6}) non encore rencontré dans nos précédentes analyses à des teneurs supérieures à $0,4.10^{-6}$. Parmi les impuretés métalloïdiques nous avons pu doser l'hydrogène dans 2 échantillons (milieu du barreau) les teneurs trouvées sont 2,2 et $2,5.10^{-6}$, ce qui laisse supposer que le cobalt recuit aurait une teneur plus faible du fait de l'élimination de l'effet de trempe provoqué par le refroidissement relativement rapide au P.H.F. .

Cette faible teneur en hydrogène est à noter particulièrement, car il avait été indiqué (114) que l'hydrogène en insertion dans le cobalt excerçait une forte influence sur les propriétés et sur la température de transformation allotropique.

Notons que les valeurs du rapport de résistivités ρ_H trouvées après recuit et après fusion de zone du cobalt électrolytique purifié suivi d'un recuit sont très proches (52.10^{-4} et 57.10^{-4}) ; on peut éventuellement attribuer la différence à la pollution en platine du cobalt de zone fondue (l'origine de cette pollution étant inconnue).

Nous pouvons néanmoins affirmer qu'une fusion de zone permet d'abaisser la teneur en nickel et que si aucune pollution en impuretés autre que le cuivre (celui-ci peut s'éliminer après recuit à 1100ºC) n'apparaît, elle serait plus efficace qu'un simple recuit à 1100ºC sous hydrogène appliquée au cobalt électrolytique purifié.

Impuretés	Teneurs en 10^{-6}	Impuretés	Teneurs en 10^{-6}
Pt	5,3	Zr	$\leqslant$ 0,02
Fe	4,9	Sn	$\leqslant$ 0,4
Cu	3,2	Te	$\leqslant$ 0,06
Ni	Teneurs limites $\leqslant$ 0,32	Mo	$\leqslant$ 0,03
Pb	$\leqslant$ 3	V	$\leqslant$ 0,1
Zn	$\leqslant$ 0,03	Sb	$\leqslant$ 0,17
Cr	$\leqslant$ 0,04	As	$\leqslant$ 0,1
Ca	$\leqslant$ 0,08	Ga	$\leqslant$ 0,024
Rh	$\leqslant$ 0,04	Ru	$\leqslant$ 0,045
Nb	$\leqslant$ 0,21	I	$\leqslant$ 0,09
Ti	$\leqslant$ 0,024	Ir	$\leqslant$ 3,5
Cd	$\leqslant$ 0,06	Br	$\leqslant$ 0,05
Ge	$\leqslant$ 0,02		
Ag	$\leqslant$ 7		
H*	2,5		

Tableau 39

* l'hydrogène a été dosé par BALZERS dans un analyseur (Exhalographe).

3.4. Fusion au four à plasma du cobalt électrolytique purifié.

Nous avons soumis le cobalt électrolytique à une fusion sous argon hydrogène dans un four au plasma monté par M. Amouroux à l'E.N.S.C.P. Dans ce cobalt nous avons découpé une éprouvette que nous avons recuite 22 heures à 1100ºC sous atmosphère d'hydrogène très pur au four électrique. Le rapport de résistivité électrique ρ 20,3K / ρ 294K de cette éprouvette est de $67,5.10^{-4}$.

Nous pensons qu'une pollution en silicium provenant du tube de silice transparent (visiblement altéré par la haute température) a empêché l'obtention d'un rapport de résistivités plus bas .

Il ne faut pas tirer de conclusion hâtive de ce premier essai sur l'efficacité de cette technique ; nous pensons qu'une fusion sous hydrogène très pur mérite d'être envisagée. Le manque de temps ne nous a pas permis d'étudier cette technique de plus près et de doser les impuretés du cobalt traité.

C. Discussion générale sur la purification du cobalt.

L'obtention d'un cobalt de très haute pureté exige un choix judicieux des techniques de purification mises en oeuvre, " en cascade", ceci nécessite un cartain nombre de précautions que seule l'expérience permet d'acquerir.

A partir du cobalt d'origine Ugine Kuhlmann dont nous sommes partis, nous pensons avoir suivi une voie qui conduit à un métal de très haute pureté. Cependant il y a lieu de discuter les différentes étapes de notre procédé car il est possible d'améliorer certaines d'entre elles.

1. Mise en solution.

Il était indispensable de remettre le cobalt de départ en solution pour procéder à une élimination chimique du fer et du nickel, extrêmement difficile, sinon impossible à pratiquer sur le métal. Evidemment il aurait été intéressant de partir du cobalt HOBOKEN d'un degré de pureté plus grand, mais nous n'en disposions pas au départ et son prix est élevé.

2. Extraction liquide-liquide.

L'utilisation de solvant approprié (en particulier la M.I.B.C) permet d'extraire dans un temps très court de grandes quantités de fer de la solution chlorure de cobalt, ceci avec des volumes relativement peu importants de solvants. Nous avons obtenu de très bons résultats avec la M.I.B.C. . L'emploi d'autres solvants comme le N.M ou les S.O est possible, mais il est douteux qu'ils donnent des résultats meilleurs. Nous avons éliminé à priori des solvants sulfurés (S-O) à cause de la présence de soufre mais des essais restent à faire dans ce domaine. Nous avons écarté l'utilisation du N.M à cause de son prix élevé.

3. Chromatographie d'échange d'ions.

L'application de la chromatographie d'échange d'ions telle que nous l'avons décrite au chapitre II après la mise en solution du cobalt (U.K) conduit à une teneur en fer très voisine de celle obtenue par extraction liquide-liquide. Cependant pour obtenir ce résultat plusieurs passages sur lit de résine sont nécessaires, ce qui augmente la consommation d'acide mais aussi le temps de travail. Cette technique est particulièrement efficace pour l'élimination du nickel dont la teneur baisse légèrement après un second passage sur lit de résine.

La finesse de cette technique fait que nous l'avons appliquée sur des solutions ayant déjà subi une extraction liquide-liquide. Nous avons déterminé alors que si l'extraction liquide-liquide était efficace à fortes concentrations de $CoCl_2$ et à

faible acidité, il fallait travailler à la fois à fortes concentrations de $CoCl_2$ et à forte acidité pour avoir de bons résultats par chromatographie d'échange d'ions.

4. Obtention du cobalt à partir du chlorure $CoCl_2$.

C'est un problème délicat car les risques de pollution sont grands lors de la réduction. Nous avons renoncé à la réduction du sel d'ammonium obtenu à partir de nos solutions purifiées et nous nous sommes contentés d'une électrolyse. Nous avons utilisé différentes conditions d'électrolyse et c'est finalement l'électrolyse à densité de courant imposée qui a conduit aux meilleurs résultats, surtout après avoir réalisé une électrolyse primaire à faible densité de courant avant l'électrolyse principale. Les bons résultats obtenus nous incitent à croire qu'il y aurait lieu de perfectionner encore cette technique en particulier par le contrôle du pH, de la concentration en $CoCl_2$ et de la température de dépôt.

La pureté du métal obtenu a été vérifiée simultanément par analyse par radioactivation et par analyse par absorption atomique, ces deux techniques concordent pour des éléments comme le fer, le nickel, le cuivre, le zinc et le plomb, mais l'analyse par radioactivation offre beaucoup plus de possibilités surtout du point de vue des métalloïdes.

La pureté globale du cobalt obtenu, recuit sous hydrogène est représenté par un titre supérieur à 99,99 85%. Les impuretés dont l'élimination est à préciser sont le silicium, le manganèse et l'aluminium.

5. Fusion de zone du cobalt.

La fusion de zone est considérée comme technique ultime de purification et nous l'avons appliquée avec peu de réussite au métal obtenu par électrolyse. Nous pensons que la vitesse de déplacement de la zone que nous avons utilisée convient mais nous n'avons pas résolu complètement les problèmes d'atmosphère

(hydrogène, argon, vide) parce que nous n'avons pas disposé de suffisamment d'analyses. De plus nous avons détecté une pollution par la nacelle. Cependant il faut bien reconnaître que cette méthode a permis de ramener la teneur en nickel à une valeur extrêmement faible. Un cobaltage de la nacelle aurait évité une pollution et la méthode aurait vraisemblablement apporté une amélioration appréciable à la purification, notamment en éléments métalliques.

6. Recuit du cobalt et mesures de résistivité électrique à basse température.

Après avoir obtenu du cobalt électrolytique, il est nécessaire d'effectuer un recuit voire une fusion du métal. Le traitement thermique permet d'éliminer les contraintes créées dans le dépôt et par la même éliminer certains gaz en particulier le chlore; simultanément pour vérifier l'effet des traitements thermiques, il est nécessaire de disposer de critère rapide de contrôle de la pureté globale du métal. Pour de nombreux métaux la mesure du rapport de résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante est un test commode de contrôle de la pureté globale. Bien que dans le cas du cobalt, nous ayons obtenu pour le métal électrolytique recuit sous hydrogène des rapports $\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}}$ égaux à 52.10^{-4} et 60.10^{-4} ($\frac{\rho_{4,2K}}{\rho_{294K}}=47.10^{-4}$) qui s'inscrivent parmi les meilleures valeurs données dans la bibliographie, nous nous sommes posés beaucoup de questions sur l'intérêt de la résistivité électrique à basse température pour évaluer la pureté globale du cobalt. Outre l'effet propre au magnétisme du cobalt, il est probable qu'il existe une relation entre taille du grain et traitement thermique susceptible de minimiser l'effet de la transformation allotropique sur la résistivité. Il y a lieu de noter que dans le même esprit nous n'avons pas été capables de mettre en évidence un effet de purification en relation avec des solubilités différentes des impuretés dans les phases de basse et haute températures. Les cycles

que nous avons effectués autour de la température de transformation ne nous ont pas permis de préciser cette hypothèse..En effet seules les analyses chimiques sont capables dans la mesure où elles sont complètes, de nous renseigner sur le degré de pureté atteint.

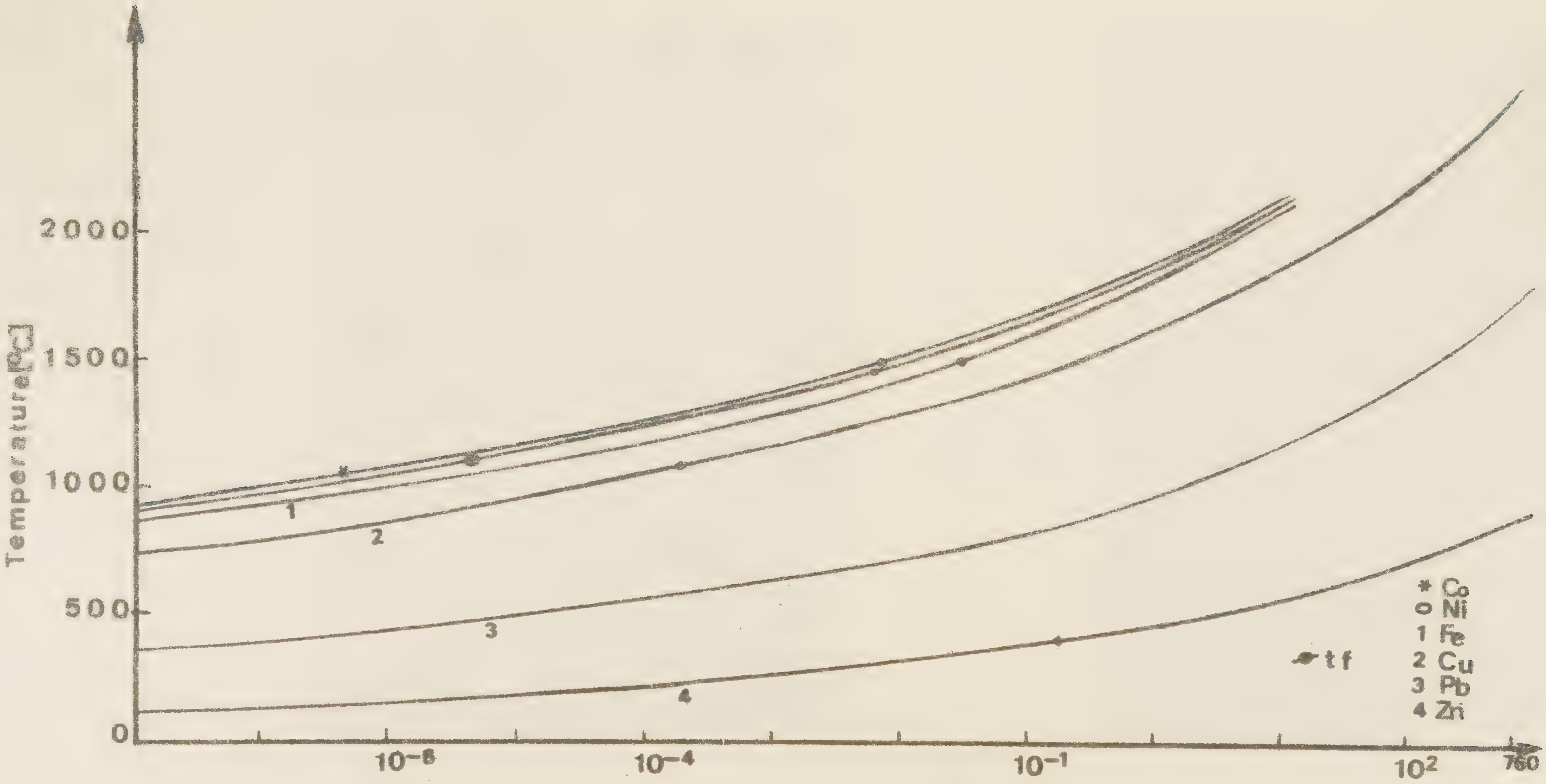


Figure 23 - Tension de vapeur en [Torr] (11g).

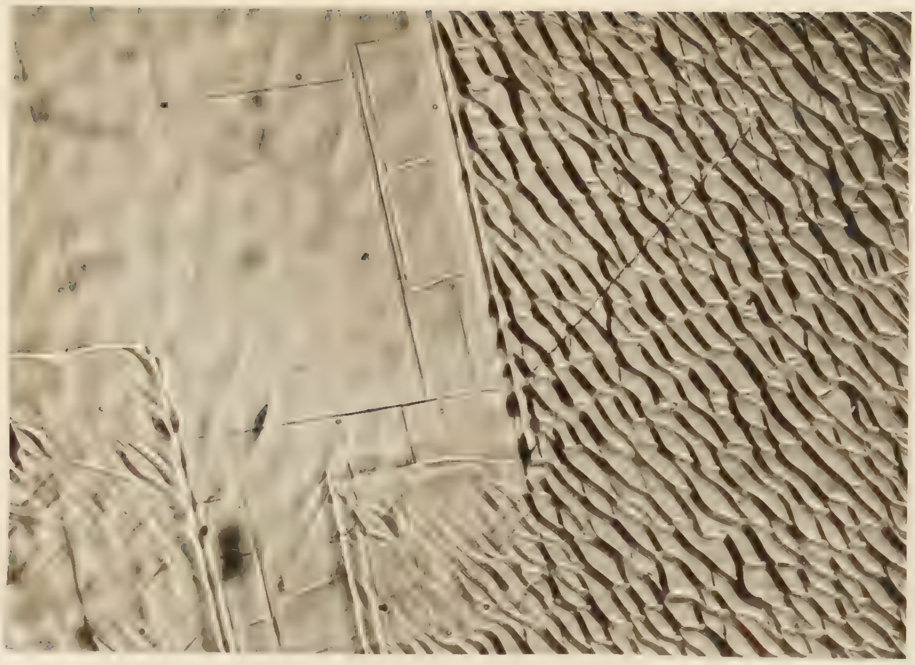


Figure 24

Micrographie du cobalt électrolytique purifié recuit au P.H.F. vers 1200°C sous hydrogène très pur. G × 410.

Figure 25

Micrographie du cobalt de zone fondue recuit au P.H.F. vers 1200°C sous hydrogène très pur. G × 410.

Figure 26

Micrographie du cobalt pur recuit sous pression contrôlée

$$\frac{PH_2 \ 18mm\ Hg}{PH_2O\ 760\ mm\ Hg}$$

G × 380.

Figure 27

Micrographie du cobalt pur après avoir subi 10 cycles autour de la température de transformation sous hyrdogène très pur. G × 380.

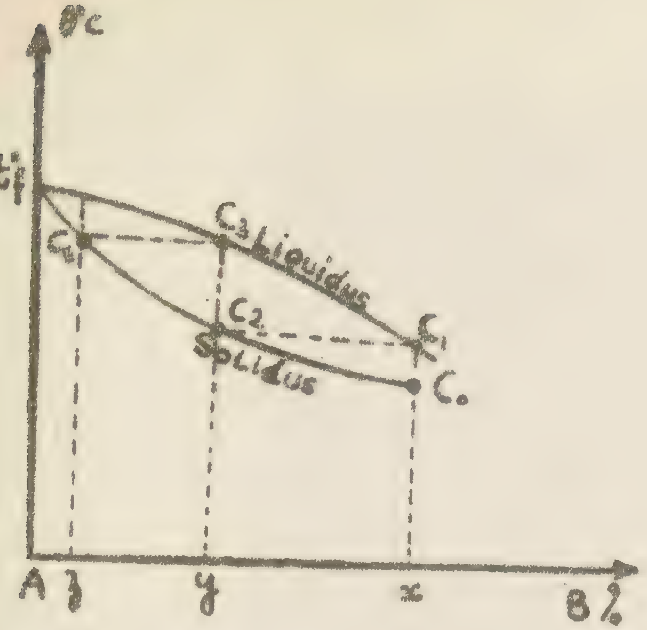


Figure 28

figure illustrant le processus de purification par la méthode de zone fondue.
t_f est la température de fusion de A pur.

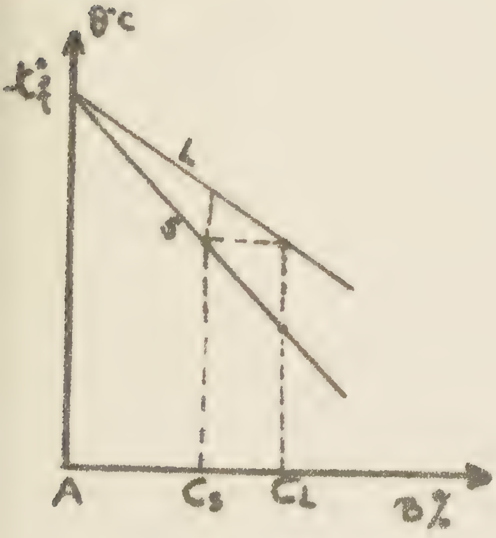


Figure 29

$k < 1$, l'impureté abaisse la température de solidification. Concentration B% au voisinage de zéro.

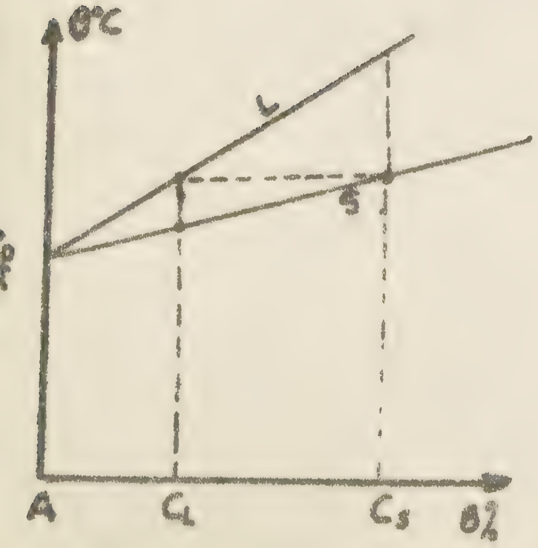


Figure 30

$k > 1$, l'impureté augmente la température de solidification. B% au voisinage de zéro.

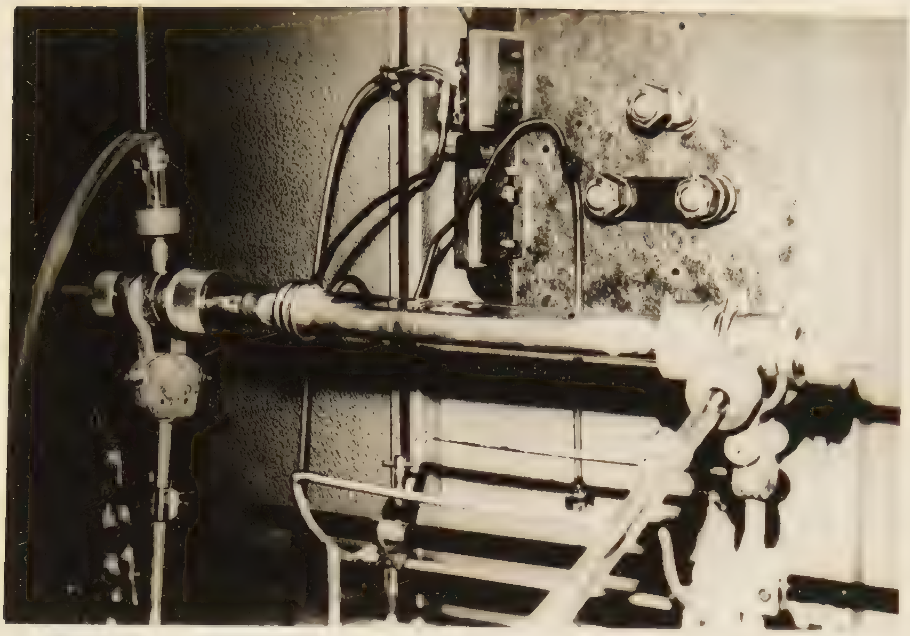


Figure 31

Appareillage de zone fondue avec nacelle de cuivre refroidie.

Figure 32

Barreau de cobalt de zone fondue.

- CONCLUSIONS GENERALES -

Nous avons appliqué au cobalt industriel fabriqué par la Société Ugine-Kuhlmann une méthode de purification en cascade permettant d'aboutir à un cobalt de haute pureté, pureté contrôlée par radioactivation.

Après mise en solution du métal industriel nous avons adopté la méthylisobutylcétone pour traiter les solutions de chlorure de cobalt. Nous avons établi des conditions opératoires qui permettent de ramener la teneur en fer de 200.10^{-6} environ à 5.10^{-6} en poids.

En utilisant une résine DOWEX 1X8, la chromatographie d'échange d'ions permet d'abaisser la teneur en nickel de 345.10^{-6} à $6,5.10^{-6}$, de même les teneurs en zinc et en cuivre sont ramenées à 1 et $1,5.10^{-6}$, tandis que la teneur en fer reste très voisine de 5.10^{-6}. Les analyses effectuées par spectrographie d'absorption atomique ont été confirmées par radioactivation. La réduction des solutions purifiées de chlorure de cobalt a été effectuée par électrolyse à densité de courant controlée. Après une électrolyse primaire, l'électrolyse principale fournit un métal dont les teneurs en nickel et en fer sont respectivement $1,9.10^{-6}$ et $3,6.10^{-6}$; le niveau des impuretés cuivre, zinc se situe respectivement vers les valeurs inférieures à 1.10^{-6} et à $0,12.10^{-6}$. Du point de vue des métalloïdes les teneurs en carbone et en oxygène sont comprises entre 1 et $1,5.10^{-6}$. La teneur en hydrogène est inférieure à $2,5.10^{-6}$, celle du soufre est inférieure à la partie par million. Après recuit à 1100ºC sous hydrogène les meilleurs rapports des résistivités électriques sont :

$$\frac{\rho_{20,3K}}{\rho_{294K}} = 52.10^{-4} \quad \text{et} \quad \frac{\rho_{4,2K}}{\rho_{294K}} = 47.10^{-4}$$

Ces valeurs se situent parmi les plus basses publiées sur le cobalt. Cependant nous n'avons pas considéré que la résistivité électrique à basse température du cobalt puisse être un critère commode de sa pureté globale : la transformation allotropique, la taille des grains et les propriétés magnétiques concurrencent l'effet des impuretés résiduelles.

La purification ultime qu'est la fusion de zone appliquée au cobalt électrolytique n'a pas améliorer les performances précédentes du point de vue de la teneur totale en impuretés. Il semble bien qu'il faille prendre de très grandes précautions pour mener à bien une fusion de zone d'un cobalt d'une bonne pureté, tant du point de vue de la nacelle que de l'atmosphère de traitement. Par contre nous avons mis en évidence une distillation notable du nickel dont la teneur s'abaisse à $0{,}32.10^{-6}$.

Finalement nous avons montré la possibilité d'obtenir un cobalt de haute pureté à partir d'un métal industriel dans des conditions facilement accessibles. Cependant il faudrait encore maîtriser les teneurs en certains éléments (silicium, manganèse, aluminium, azote) avant d'aborder des propriétés physiques intrinsèques du cobalt. Ensuite il serait intéressant de connaître les influences spécifiques d'éléments choisis sur ces propriétés.

- BIBLIOGRAPHIE -

1) V.G. TORGOF et Al - U.R.S.S. Patent 187 (1966) 747.

2) E. Sh. IOFFE, L.V. DUSAKINA - U.R.S.S. Patent 163 (1964) 356.

3) A. CHESNES, G. KOCHLY, A. BATMELLIER - Nucl. Sci. Eng. 7 (1963) 557.

4) J. SARETERON - "Les combustibles nucléaires". Paris Hermann (1965) 218.

5) G. NAKAGAWA - J. Chem. Soc. Japan. 87 n& 8 (1961) 1042-5.

6) B. GOLDSCHMIDT, P. REJGNANT, I. PREVOT - Actes de la conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques Genève p. 1172 - vol 8 (1958) 76 de l'Edition Française.

7) U.S. Bureau of Mines report R.I 6159 (1963).

8) A.W. FLECHTER, D.S. FLETT - "Advances in extraction Metallurgy" (1968) 687 - 711.

9) M.A. BAFFIER - Thèse Paris oct. (1969).

10) A. ALON et Al - Brevet Israélien 16017 (1962).

11) A.W. FLECHTER, D.S. FLETT - Brevet U.S., 3.055 (1962) 754.

12) D.S. FLETT - International Symposium Solvent extraction in metallurgical processes. Anvers 4-5 Mai (1972).

13) M. NARDIN - Thèse Paris Juin 1970. CNRS A.O. 76.27

14) E.L.T.M. SPITZER - id. à (12)

15) D.W. AGERO, E.R. DEMENT - id. à (12) Cité par T. CHAÏEB - Thèse Paris (1972) nº Enr. C.N.R.S. A.O. 76.27

16) G.S. DESHMUKH et Al J. RAO - Chemist Analyst, 54 (1965) 45-46.

17) V. MIKHAILOV, V.G. TORGOV, E.N. GIL'BERT –
Proceedings international solvent extraction conference II (1971)1112.

18) G. LAURENCE, M.T. CHAIEB et J. TALBOT –
Proceedings international solvent extraction conference II (1971) 1150.

19) F.R. MORRAL, C.T. SIMS, E.F. ADKINS –
J. Metals (1958) 10 – 103.

20) B. DUBOIS – Thèse Paris 1966 CNRS A.O. 1397.

21) A. WALSH – Spectrochem. Acta 7 (1955) 108.

22) G. UNY, M. BRULE et J. SPITZ –
Anal. Chem. Acta 44 (1969) 29-33.

23) G. UNY, J. NGUEA LOTTIN, I.P. TARDIF et J. SPITZ –
Anal. Chem. Acta, 53 (1971) 109.

24) J-L. JIMENEZ SECO, et A. GÔMEZ COEDO –
Revue Metallurg CENIM ESP 5, nº 1 (1969) 33-47.

25) B.A. ADAMS, E.L. HOLMES –
J. Soc. Chem. Ind. (1935) 54.

26) H.P. GREGOR – J. Am. Soc. 70 (1948) 1293.

27) J.I. BREGMAN, I. MURATA –
J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1867.

28) F.H. SPEDDING, A.F. WIGHT, E.M. GLADROW, N.R. SLEIGHT –
J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2777.

29) E.R. TOMPKINS, J.X. KHYM, W.E. COHN –
J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2769.

30) F.H. SPEDDING, J.E. POWELL et H.J. STEC –
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6125.

31) J. COURSIER, J. HURE –
Anal. Chim. Acta 18 (1958) 272.

32) A.D. et J. COURSIER –
Bull. Soc. Chim. Fr. (1958) 323.

33) B. TREMILLON - Thèse Paris (1959)
Série A - nº 3318, nº d'ordre 4190.

34) B. DUBOIS, F. ROCQUET, N. NARDIN et Vu QUANG KINH -
Mem. Sci. Rev. Metal. 66 (1969) 683.

35) G. BLANC, S. BESNARD et J. TALBOT -
C.R. Acad. Sci. Paris 253 (1961) 1457.

36) B. TREMILLON - La séparation par des résines échangeuses d'ions. "Gauthier Villars". (1965).

37) K.A. KRAUS, G.E. MOORE -
J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1460.

38) K.A. KRAUS, G.A. MOORE -
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 9.

39) SHERRIT GORDON - Mines, Canada Powder metallurgy (1958)
nº 1/2 40-52.

40) V.N. MACKIW et T.W. BENZ -
Conférence donnée à la réunion annuelle de AIME, New-York, Février 1960.
Cité par (41).

41) E. DE BIE et P. DOYEN -
Cobalt nº 10, Mars 1960. 22-32.

42) J.L. DOREMIEUX, E. PICHON, P. DUGLEUX, G. CIZERON -
C.R. Acad. Sci. Paris t. 269 série C (1969) 940.

43) D.L. MARKER, J.W. REICHARDT et R.V. COLEMAN -
Jnal. Appl. Physics 42, 4 (1971) 1338.

44) GADEAU - Rev. Metal. 32 (1935) 503.

45) J. TALBOT - Thèse Paris (1955).

46) J. LE HERICY, F. BLANIE -
C.R. Acad.Sci. Paris 275 (juillet 1972)67.

47) J. Research Nat. Bur. Standard (1954) 353. Cité par (13).

48) W. KRAJEWSKI, J. KRÜGER et H. WINTERHAGER -
Erzmetal 22. Heft 4 (1969) 184-188.

49) K.K. KERSHNER, F.W. HOERTEL et J.C. STAHL -
report of investigation 5175 Bur of Mines (1956).

50) D. SALYER et T.R. SWELT - Ann. Chem. 30, (1958) 1632.

51) W.J. WILLIAMS - Talanta 1 (1958) 88.

52) J. NOKIN - Revue Universelle des Mines 9e série 13, nº 6 (1957) 225.

53) U.S. Bur. of. Mines journal, janvier (1948).

54) B.T. BROOKS, D.W. BRIDGES, B.H. CLEMMONS - International Symposium of AIME Février (1964).

55) P. MERKLEN, O. DIMITROV - C.R.Acad. Sci. Paris. 265 (1967) 160.

56) G. REVEL - Mem. Sci. Rev. Met. 65, nº 2 (1968)

57) J. LE HERICY - Thèse Paris (1965).

58) L. RENUCCI, J.P. LANGERON, P. LEHR - Mem. Sci. Rev. Met. 65 nº 9 (1961) 699.

59) J. BIGOT - Thèse Paris. (1968) nº CNRS A.O.2739.

60) Nouvelles propriétés physiques et chimiques du fer de très haute pureté. C.N.R.S. - ed. Paris 1968.

61) B. DUBOIS - Seconde Thèse Paris (1966)CNRS, A.O 1397.

62) E. KONDORSKY, O.S. GOCLKINA et L.A. TCHERNIKOVA - J. App. Phys. 29 (1958) 243.

63) S.H. LIU - J. App. Phys. 35 (1964) 1087.

64) W.A. REED et E. FAWCETT - Phys. Rev. 136 (1964) 422.

65) A. FERT - C.R. Acad. Sci. Paris 263(1968) 1415.

66) H. KRONMÜLLER et O. BUCK - Phys. Stat. Sol. 6 (1964) 207.

67) L. BERGER et A.R. DE VROOMEN - J. Appl. Phys. 36 (1965) 2777.

68) W.A. REED et E. FAWCETT - Proc of the Int Conf. of Magn. Nottingham Proc. of the Phys. Soc (1964) 120.

69) J.P. LANGERON - Thèse Paris 1965, Série A, nº 4287
nº d'ordre 5138.

70) J. SNOEK - Physica 5 (1938) 663.
6 (1939) 161 et 591.

71) F. DABOSI et B. DUBOIS -
C.R. Acad. Sci.Paris. 254 (1962) 2768.

72) R.E. MARINGER - J. Appl. Phys. 35 (1964) 2375.

73) J.H. SØVIK et K.S. IVERSEN -
Communication présentée au Congrès de Manchester (12-15 septembre 1965)

74) G. BLANC - C.R. Acad. Sci.Paris. 262 (1966) 811.

75) F. DABOSI - Thèse Paris (1962).
Mem. Sci. Rev. Métal. 59 (1962) 685 et 784.

76) B. DUBOIS et A.M. WACHE -
C.R. Acad. Sci.Paris. 256 (1963) 1302.

77) B. DUBOIS, A.M. WACHE, F. DABOSI et J. TALBOT -
Mem. Sci. Rev. Metal. 60. nº 12 (1963) 851.

78) B. DUBOIS et A.M. WACHE -
Rev. du Nickel, 30 (1964) 157.

79) J. DUBOIS et . . RIVIER -
Helv. Phys. Acta 36 (1963) 811.

80) J.C. SWARTZ - Journal of. Appl. Phys. 42
nº 4 (1971) 1334.

81) M.C. CADEVILLE, F. GAUTHIER et C. ROBERT -
13 ths Low Temperature Conference
Boulder (U.S.A.) Août 1972.

82) H.WINTERHAGER et J.KRÜGER -
Rev. Cobalt. 29 (1965) 185.

83) G. SULPICE - Thèse 3e cycle Grenoble (1968).

84) V.J. ALBANO et R.R. SODEN -
Electrochemical Meeting Montréal (1968).
Soc. 115 (1968) 274C.

85) W.KRAJEWSKI, J.KRÜGER et H. WINTERHAGER -
Rev. Cobalt nº 48 Sept. (1970) 120-127.

86) J.C. SWARTZ - – id – à (80).

87) M.C. CADEVILLE et M.M. LAPIERRE –
Scripta Metallurgica. 6 (1972) 399-404.

88) A. SIEVERTS - Z. Metallk, 21 (1929). 37.

89) H. SCHENCK et K.W. LANGUE -
Arch. Eisenhütenw, 37 (1966) 739.

90) F.G. JONES et R.D. PEHLKE -
Met. Trans. 2 (1971) 2655..

91) F.E. WOLLEY et R.D. PEHLKE -
Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1454.

92) R.G. BLOSSEY et R.D. PEHLKE -
Met. Trans. 2 (1971) 3157.

93) M. WEINSTEIN , et J.F. ELLIOT -
Trans. Metal. Soc. AIME 227
(1963) 285.

94) A. MARCHAND - C.R. Acad. Sci. Paris 254 (1962) 4284.

95) P. ASANTI et E.J. KOHLMEYER -
Z. Anorg. Chem. 265 (1951) 90-98.

96) E.S. TANKINO, N.A. GODCEN,G.R. BELTON -
Trans. Metal. Soc. AIME 230
(1964) 820.

97) A.V. SEYBOLT et C.H. MATTHEWSON -
Trans. Met. Soc. AIME 117 (1935) 156.

98) U. HASHIMOTO - Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 2 (1938)
67-77. Cité par (104).

99) N. BARBOUTH, B. DUBOIS et J. OUDAR -
C.R. Acad. Sci. Paris . 272 (1971)
436-439.

100) N. BARBOUTH et J. OUDAR -
C.R. Acad. Sci. Paris 269 (1968)1618.

101) E. MARGOT, B. VENARD, N. BARBOUTH et J. OUDAR -
C.R. Acad. Sci. Paris (1972) 373.

102) H. SHENCK, M.G. FROHBERG et E. STEINMETZ -
Rev. Cobalt. 23 Juin (1964) 88-92.

103) J.C. SWARTZ - Metal. Trans., 2 (1971) 2318-20.

104) Cobalt Monograph. (1960) 194.

105) A. SIEVERTS et H. HAGEN - Z. Phys. Chem. (A) 169 (1934) 237.

106) T. BUSH et R.A. DOOD - Trans.Met. Soc. AIME 218 (1960) 488.

107) R.G. BLOSSEY et R.D. PEHLKE - Trans. Met. Soc.?AIME 236 (1966) 28.

108) V.V. AVERIN, P.A. CHERKASOV et A.M. SAMARIN - Dokldy. Akads. Nauk. ˜ S.S.R. 169 (1966) 383.

109) J. DUBOIS et D. RIVIER - Helv. Phys. Act. 34 (1961) 773.

110) W.J. KROLL, W.F. HERBERT, L.A. YERKES - J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 258.

111) F.F. BLOCK, P.C. GOOD, G. ASAI - J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 43.

112) J. BENARD - Oxydation des métaux. "Gauthier-Villars" (1962).

113) M. HANSEN - "Constitution of Binary alloys" Seconde Ed. (1958).

114) R. BRIDELLE et A. MICHEL - Bull. Soc. Chim. Fr. (1954) 888.

115) W.G. PFANN - Zone melting, 2e Ed. J. Wiley (1958).

116) F. MONTARIOL - Thèse Paris Juin 1955.

117) J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON - Mem. Sci. Rev. Metal. 55 (1967) 516.

118) Th. CHAUDRON et G. REVEL - C.R. Acad. Sci. Paris 244 (1957) 1577.

119) R.E. HONING - R.C.A. Review Juin (1953) 195-204.

120) Vu QUANG KINH - C.R. Acad. Sci. Paris. 266 (1965) 6907. 264 (1966) 201.

121) G. BLANC - Thèse Paris Juin (1967).

103) G.H. SWARTZ - [illegible], Trans. [illegible] (1957) 2[illegible]-20.

104) Cobalt Monographs. (1960) 121.

105) A. STIRPE? et H. [illegible] -
J. Phys. Chem. [illegible] (19[illegible]) [illegible].

106) J. HUSE? et H.M. [illegible] -
Trans. [illegible] Soc. [illegible] (19[illegible]) [illegible].

107) R.C. [illegible] et [illegible] -
Trans. [illegible] Soc. [illegible] (1960) 28.

108) V.S. [illegible], R.G. [illegible] et [illegible] -
[illegible] [illegible]
(1960) [illegible].

109) J. DUBOIS et G. [illegible] -
[illegible] Phys. [illegible] (1961) [illegible].

110) [illegible], [illegible], [illegible] -
J. Electrochem. Soc. [illegible] (1960) [illegible].

111) [illegible], [illegible], [illegible] -
J. Electrochem. Soc. [illegible] (19[illegible]) [illegible].

112) J. BÉNARD - Oxydation des métaux
Gauthier-Villars (1962).

113) M. HANSEN - "Constitution of binary alloys"
McGraw Hill (1958)

114) [illegible] et A. MICHEL -
Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) [illegible].

115) [illegible] - [illegible] (1960).

116) [illegible] - Thèse Paris Juin 1960.

117) [illegible], [illegible] et [illegible] -
Mém. Sci. Rev. Métall. [illegible] (19[illegible]) [illegible].

118) Th. [illegible] et [illegible] -
C.R. Acad. Sci. Paris [illegible] (19[illegible]) [illegible].

119) [illegible] - [illegible] (19[illegible]) [illegible].

120) [illegible] - C.R. Acad. Sci. Paris, [illegible] (19[illegible]) [illegible].
[illegible] (1960) 201.

121) [illegible] - Thèse Paris [illegible] (1961).